www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

PHILIPS TECHNISCH TIJDSCHRIFT

JAARGANG 28, 1967, no. 12

Een snelle kryopomp-opstelling voor ultrahoog vacuüm

A. Venema

Dank zij de ontwikkeling van pompen die bij lage druk een grote pompsnelheid hebben, kan men thans gemakkelijker dan voorheen drukken bereiken van minder dan 10^{-9} torr, het ultrahoge vacuüm. De tijden waarin dergelijke drukken bereikt worden — die ook nog van andere factoren afhangen dan de snelheid van de pompen —, laten echter nog te wensen over. In onderstaand artikel wordt een mogelijkheid aangewezen om, door geschikt gebruik van lage temperatuur, de pomptijd aanzienlijk te bekorten.

Inleiding

In het laatste decennium heeft de kunst van het bereiken van ultrahoog vacuüm, d.w.z. van drukken van minder dan 10^{-9} torr, zich ontwikkeld van een gecompliceerde en tijdrovende procedure tot een gevestigde techniek, zelfs wanneer zo'n druk bereikt moet worden in een zeer groot vat. Dit laatste is met name het geval bij proeven waarbij men de in de wereldruimte heersende omstandigheden wil nabootsen. Naast de klassieke wijze van pompen met een diffusiepomp, die nog op grote schaal gebruikt wordt, zijn ook andere methodes in zwang gekomen, waarbij gebruik gemaakt wordt van een getter-ionenpomp of van een zg. kryopomp [1]. Het voornaamste voordeel van deze pompen is dat ze de te evacueren ruimte niet kunnen verontreinigen, doordat ze niet met een pompvloeistof werken. Deze vooruitgang is *niet* gepaard gegaan met een aanzienlijke verkorting van de tijd waarin het gewenste vacuüm bereikt wordt. Voor het beperken van de pomptijd maakt men vanouds gebruik van de methode van uitstoken, maar daarmee kan men geen kortere pomptijd bereiken dan enige uren. In geval van kortdurende in vacuüm uit te voeren experimenten of processen is een veel verder gaande verkorting van de pomptijd dus zeer welkom. Door op geschikte wijze gebruik te maken van lage temperatuur, kan een dergelijke verkorting, naar wij gevonden hebben, inderdaad bereikt worden.

In het algemeen gesproken, heeft het verlagen van de temperatuur van een deel van de wand van een vacuümruimte drie effecten, die alle drie de druk doen dalen. Het eerste is triviaal: doordat de wand kouder wordt, daalt ook de temperatuur van het gas en de druk doet derhalve hetzelfde (wet van Gay-Lussac). Het tweede effect hangt samen met het feit dat aan de wand van de vacuümruimte een zekere hoeveelheid gas geadsorbeerd is, dat tijdens het pompen kan vrijkomen, en dat er zich ook *in* de wand gas bevindt, waarvoor hetzelfde geldt. Verlaging van de wandtemperatuur veroorzaakt een aanzienlijke vermindering van de snelheid waarmee dit gas wordt afgegeven. Nu wordt de druk in de laatste faze van het pompproces, de zg. einddruk, in hoge mate bepaald door de competitie tussen deze gasafgifte enerzijds en de prestaties van de pomp anderzijds. Een verlaging van de desorptiesnelheid en van de diffusiesnelheid leidt daardoor tot een verlaging van de einddruk. Het derde en laatste effect treedt alleen op bij die gassen waarvan de partiële druk hoger is dan de verzadigingsdruk die hoort bij de temperatuur van het afgekoelde gedeelte van de wand. Zo'n gas zal gedeeltelijk op de koude wand *condenseren* en de partiële druk ervan zal de verzadigingsdruk benaderen. Dit laatste proces, het verwijderen van gas door condensatie, noemt men *kryopompen*.

De werking van de in dit artikel te bespreken opstelling [2] waarmee men in korte tijd ultrahoog vacuüm

Dr. A. Venema, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

[1] Een overzicht over de moderne vacuümtechniek vindt men b.v. in S. Dushman, Scientific foundations of vacuum technique, Wiley, New York 1962, of M. Wutz, Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, Vieweg, Brunswijk 1965. Een ultrahoogvacuümopstelling met diffusiepomp is beschreven in A. Venema en M. Bandringa, Philips techn. T. **20**, 97, 1958.

[2] A. Venema, voordracht 11th A.V.S.-symposium, Washington 1964. Zie ook: R. David en A. Venema, Trans. 3rd Int. Vacuum congress, Stuttgart 1965, Vol. 2, Part 3, Pergamon Press, Oxford 1967.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

kan bereiken, berust op een combinatie van kryopompen en verlaging van de desorptiesnelheid; het temperatuureffect volgens Gay-Lussac is uiteraard ook aanwezig, maar speelt, evenals in andere opstellingen, een ondergeschikte rol. De vereiste koude wordt geleverd door een Philips tweetraps-koudgaskoelmachine [3], waarvan beide trappen gebruikt worden — de eerste voor het ene, de tweede voor het andere effect. De wanden die gekoeld moeten worden, staan in direct mechanisch contact met de machine, zodat voor het transport van de koude geen gas of vloeistof nodig is. Aan de beschrijving van de opstelling laten we een korte bespreking van de beide aan de werking ervan ten grondslag liggende temperatuureffecten voorafgaan.

Daar pompen door middel van lage temperatuur relatief kostbare machines vereist, zal het niet voor alle gevallen de meest economische oplossing zijn. Voor grote opstellingen is het dat ongetwijfeld wel, voor kleine in bepaalde gevallen. Zo kan een opstelling van het hieronder te beschrijven type attractief zijn voor het verrichten van kort durende experimenten of het doen verlopen van kort durende processen, gevallen dus waarin de pomptijd relatief zwaar op de kosten drukt.

Ten slotte willen we er nog op wijzen dat er zich omstandigheden kunnen voordoen waarin ultrahoog vacuüm alleen snel bereikt kan worden door tegelijkertijd te pompen met pompen van verschillend type. Dergelijke situaties zullen we buiten beschouwing laten. We stellen ons in het onderstaande geen ander doel dan aan te tonen welke bijdrage een weloverwogen gebruik van lage temperatuur kan leveren tot de verkorting van de pomptijd.

De beide fundamentele processen

Adsorptie en desorptie van restgas

Wanneer na enige tijd pompen de druk in een vacuümopstelling nog maar langzaam daalt, bevindt zich in de geëvacueerde ruimte een gasmengsel, het zg. restgas, waarvan de samenstelling in het algemeen sterk verschilt van die bij het begin van het pompproces, en waarvan de druk afhangt van allerlei processen. Het voornaamste van deze processen is het vrijkomen van aan de wand geadsorbeerd gas, maar er komt, zoals gezegd, ook gas dat in de wanden was opgelost naar buiten. Doordat er aan de wand verschillende gassen geadsorbeerd zijn, waarvan de desorptie op verschillende wijze van de temperatuur en druk afhangt, zal de samenstelling van het gas gedurende het pompen geleidelijk veranderen. Ingeval men uitstookt of in de vacuümruimte een draad tot gloeien brengt, kan de samenstelling bovendien veranderen door interacties van het gas met de hete wanden of de gloeiende draad, waarbij chemische reacties optreden.

Onderzoek met massaspectrometers heeft de laatste jaren veel gegevens opgeleverd omtrent de samenstelling van het restgas, maar toch is het nog steeds niet mogelijk kwantitatief te voorspellen hoe in een bepaald pompproces de totale druk met de tijd zal variëren, in het bijzonder wanneer men in het gebied van hoog en ultrahoog vacuüm komt. Dit wordt ook direct plausibel, wanneer men overweegt, dat er zich in een bol van 1 dm^3 waarin een gasdruk van 10^{-2} torr heerst, reeds evenveel moleculen op de wand bevinden als in de ruimte, wanneer de wand slechts met een monomoleculaire laag is bedekt. Bij een druk van 10^{-8} torr is in de genoemde situatie de verhouding tussen het aantal geadsorbeerde en het aantal vrije moleculen niet minder dan 10^6 op 1. Het is dus duidelijk dat de gasafgifte door de wand voor het verloop van het pompproces van beslissende betekenis is.

Voor de desorptiesnelheid, dat is het aantal moleculen dat het oppervlak per seconde en per cm^2 verlaat, geldt de formule

$$dN/dt = N/\tau. \qquad (1)$$

Hierin is N het aantal moleculen dat zich per cm^2 op het oppervlak bevindt, en τ de gemiddelde verblijftijd van een molecuul op het oppervlak. Voor deze tijd geldt:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_d/RT). \qquad (2)$$

In formule (2) is τ_0 een constante, E_d de desorptie-energie, R de gasconstante en T de absolute temperatuur.

Uit (1) en (2) blijkt duidelijk dat een verandering van de temperatuur T van de wand waarvan het gas vrijkomt, een grote invloed heeft op de desorptiesnelheid. Afkoelen verkleint de desorptiesnelheid aanzienlijk en leidt dus tot een veel lagere einddruk.

Ook de snelheid waarmee de in de wand opgeloste gassen het oppervlak ervan bereiken, neemt sterk af als de temperatuur daalt; de reciproke waarde van de diffusieconstante varieert op soortgelijke wijze met T als de verblijftijd.

Door de wanden van een vacuümruimte en alles wat zich in deze ruimte bevindt, af te koelen tot de temperatuur van vloeibare stikstof, kan men in principe dan ook ultrahoog vacuüm bereiken zonder dat enigerlei vorm van uitstoken noodzakelijk is [4].

Natuurlijk kan men in vele vacuümsystemen niet alle oppervlakken koud maken. De moeilijkheden die dat veroorzaakt, zullen van geval tot geval verschillen en men moet dus voor ieder geval de meest geschikte oplossing zoeken. Wil men b.v. een laag op een sub-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

straat aanbrengen door opdampen, dan moet de bron verwarmd worden en komt er zeer veel gas vrij. De aangewezen oplossing is dan een drastische verhoging van de pompsnelheid, d.i. het quotiënt van de per seconde weggepompte hoeveelheid gas en de druk. Ook daarvoor is, zoals we thans zullen zien, toepassing van lage temperatuur een zeer goede weg.

De condensatie van gas; kryopompen

De verzadigingsdruk van iedere stof hangt sterk van de temperatuur af. In *fig. 1* ziet men het temperatuurverloop van de verzadigingsdruk van een aantal gassen die dikwijls in vacuümsystemen voorkomen. Daaruit blijkt dat afkoelen tot de temperatuur van vloeibare stikstof (77 °K) meer dan voldoende is om de dampdruk van water tot een verwaarloosbare waarde te reduceren, maar dat men met deze temperatuur geen drukken in het gebied van ultrahoog vacuüm zal kunnen bereiken wanneer gassen als koolmonoxide, kooldioxide of methaan aanwezig zijn. In hoofdlijnen is dat wel het geval wanneer men afkoelt tot de temperatuur van vloeibare waterstof (20 °K); bij deze temperatuur hebben alleen waterstof, helium en neon nog een te hoge druk. Voor waterstof is ook de temperatuur van vloeibaar helium (4 °K) nog te hoog; bij deze temperatuur heeft waterstof een dampspanning van ongeveer 10^{-7} torr. (Ingeval deze gassen in voor de experimenten storende mate aanwezig zijn, zal men het kryopompen moeten combineren met een andere wijze van pompen.)

Is de druk van een gas bij een zekere temperatuur gelijk aan de verzadigingsdruk bij die temperatuur, dan is het aantal verdampende moleculen gelijk aan het aantal condenserende moleculen. Daar we hier aan zeer lage drukken denken en de gemiddelde vrije weglengte van de moleculen veel groter is dan de afmetingen van het vacuümsysteem, wordt de temperatuur van het geheel bepaald door de temperatuur van de wanden en van de voorwerpen die zich in het vacuümsysteem bevinden. Wordt nu de temperatuur van een deel van het oppervlak verlaagd, zodat het aantal moleculen dat ervan verdampt verminderd wordt, dan zal daar continu gas condenseren; het in temperatuur verlaagde deel van de wand werkt dan als kryopomp.

De pompsnelheid van een dergelijke pomp en de laagst bereikbare druk kan men gemakkelijk als volgt berekenen. Voor het aantal moleculen ν_1 dat per cm^2

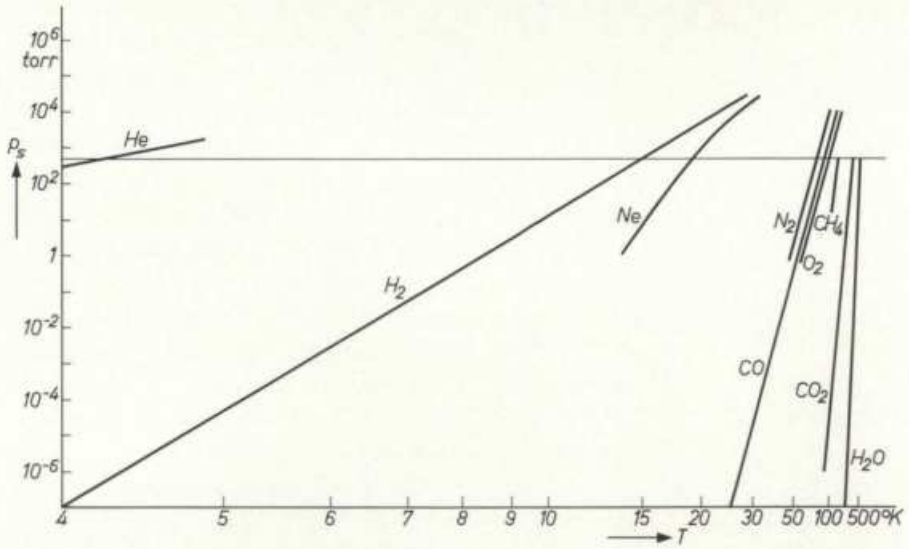


Fig. 1. De verzadigingsdruk p_s als functie van de absolute temperatuur T voor een aantal veelvuldig in vacuümsystemen voorkomende gassen.

en per seconde tegen de wand botst — dus ook tegen het in temperatuur verlaagde gedeelte daarvan — geldt volgens de kinetische gastheorie:

$$\nu_1 = 3{,}513 \times 10^{22}\, p_1 (M T_1)^{-1/2}. \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

In deze formule is p_1 de gasdruk in torr, M het moleculgewicht en T_1 de temperatuur van het gas, dat is dus de temperatuur van de wanden met uitzondering van het in temperatuur verlaagde gedeelte. Niet ieder molecuul dat tegen dit deel van het oppervlak botst, condenseert echter, ofschoon deze kans wanneer het molecuul geen exceptioneel grote snelheid heeft, wel groot is. Wij stellen het per cm^2 en per seconde condenserende aantal voor door $\alpha_{12}\nu_1$; de factor α_{12}, dat is dus de fractie van de moleculen die condenseert, noemen we de condensatiecoëfficiënt van een molecuul

[3] G. Prast, Philips techn. T. **26**, 1, 1964/65.
[4] Zie ook A. Venema, Trans. 8th Nat. Vacuum Symp. (A.V.S.), tevens 2nd Int. Congress, Washington 1961, Vol. 1, blz. 1-7, Pergamon Press, Oxford 1962.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

met temperatuur T_1 dat in aanraking komt met een oppervlak met temperatuur T_2. Het aantal moleculen dat per cm² en per seconde van het in temperatuur verlaagde gedeelte verdampt, is gelijk aan $\alpha_{22}\nu_2$. In deze formule is α_{22} de condensatiecoëfficiënt voor moleculen met temperatuur T_2 die in aanraking komen met een oppervlak dat diezelfde temperatuur heeft. Het aantal ν_2 volgt uit (3) door daarin p_1 en T_1 te vervangen door p_2 en T_2; p_2 is de verzadigingsdruk bij de temperatuur T_2. Per cm² oppervlakte van de koude wand verdwijnt er per seconde dus een aantal moleculen uit de ruimte dat gelijk is aan $\alpha_{12}\nu_1 - \alpha_{22}\nu_2$. Rekent men dit met behulp van de gewichtsformule en het getal van Avogadro om in liters, dan vindt men voor de pompsnelheid S per cm² van het koude oppervlak:

$$S = 3{,}64\,\alpha_{12}\left(\frac{T_1}{M}\right)^{1/2}\left\{1 - \frac{\alpha_{22}}{\alpha_{12}}\frac{p_2}{p_1}\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{-1/2}\right\}. \qquad (4a)$$

De laagste druk die men met kryopompen kan bereiken, is die waarbij S tot nul is afgenomen. Voor deze waarde van p_1, die gewoonlijk wordt voorgesteld door p_{eq}, geldt dus:

$$p_{eq} = \frac{\alpha_{22}}{\alpha_{12}}\,p_2\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{-1/2}. \qquad \ldots\ldots \qquad (5)$$

Zoals men ziet is p_{eq} *niet* gelijk aan de verzadigingsdruk p_2 die correspondeert met de temperatuur T_2 van de pompplaat. Dat komt doordat slechts een deel van de wand de temperatuur T_2 heeft.

Met behulp van formule (5) kan men de formule voor de pompsnelheid herleiden tot

$$S = S_0(1 - p_{eq}/p_1). \qquad \ldots\ldots \qquad (4b)$$

waarin $S_0 = 3{,}64\,\alpha_{12}(T_1/M)^{1/2}$. Deze formule toont nog iets duidelijker dan formule (4a) op welke wijze in een bepaald geval (bij gegeven S_0 dus) de pompsnelheid tijdens het pompen tot nul afneemt (*fig. 2*). Tevens blijkt duidelijk welk voordeel kryopompen in gaskinetisch opzicht biedt: wanneer de „temperatuur" van de moleculen niet al te veel boven die van het pompende oppervlak ligt, is α_{12} ongeveer één, dat is 4 à 5× zo groot als de met α overeenkomende constante in de uitdrukking voor de pompsnelheid van een goed geconstrueerde diffusiepomp.

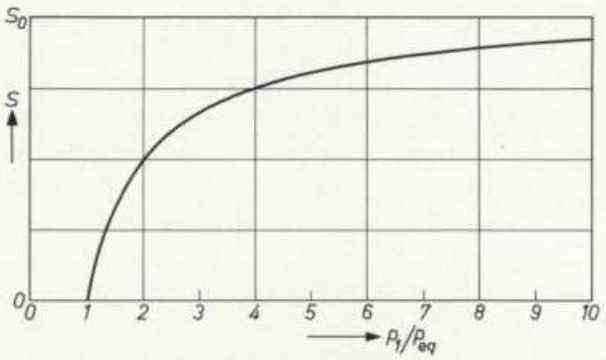


Fig. 2. Verloop van de pompsnelheid S met de druk p_1 in een vacuümruimte (formule 4b). De laagste druk (p_{eq}) is bereikt als S nul is geworden. Voor drukken die groot zijn ten opzichte van p_{eq}, is S vrijwel onafhankelijk van p_1 en ongeveer gelijk aan S_0.

Een vacuümsysteem met tweetraps-koudgaskoelmachine

Het hart van de door ons gebouwde vacuümopstelling waarmee in korte tijd ultrahoog vacuüm kan worden verkregen, wordt gevormd door de reeds vermelde tweetraps-koudgaskoelmachine. Bij het ontwerpen van de opstelling is gebruik gemaakt van het feit dat deze machine koude kan leveren bij twee temperaturen, en dat de koudeproduktie bij de laagste temperatuur (ca. 12 °K) slechts weinig beïnvloed wordt door die bij de andere temperatuur (50 °K tot 80 °K).

In *fig. 3* vindt men een schematische voorstelling van het geheel. De te evacueren ruimte bevindt zich binnen het koperen huis W_1, dat op de vriezer F_2 van de eerste trap van de machine is gemonteerd. De kop van de machine, met vriezer F_1, bevindt zich daarbinnen. De op F_1 aangebrachte koperplaat C, die een oppervlakte van ca. 80 cm² heeft, fungeert als kryopomp. Om te voorkomen dat op de buitenkant van de wand van de vacuümruimte atmosferische dampen en gassen condenseren — dit kost koude en kan kortsluiting veroorzaken tussen elektrische geleiders die door de wand gevoerd worden —, is het geheel in een veel grotere vacuümruimte geplaatst (wand W_2) waarin een druk van 10^{-3} à 10^{-5} torr heerst. Deze druk kan gemakkelijk worden verkregen met een roterende oliepomp.

Daar het voordelen heeft de kryopomp pas in werking te stellen wanneer de druk reeds vrij laag is, kan de vacuümruimte door middel van een pijp P worden aangesloten op een pomp van een ander type, b.v. een roterende voorvacuümpomp, of een combinatie van een sorptiepomp met zeoliet [5] en een diffusiepomp, of een getter-ionenpomp. Verder is de wand W_1 nog voorzien van een aantal (niet-getekende) flenzen die het mogelijk maken een ionisatiemanometer aan te sluiten voor het meten van de totale druk, meetinstrumenten aan te brengen voor meting van de partiële drukken, elektrische leidingen door te voeren enz.

Daar men een dergelijke vacuümruimte, nadat een experiment is uitgevoerd, slechts kan openen als de temperatuur weer ongeveer gelijk geworden is aan de kamertemperatuur, is de wand W_1 uitwendig voorzien

[5] Zeolieten zijn Al-Mg-silicaten die bij verhitting hun kristalwater verliezen zonder dat de kristalstructuur verandert, zodat er een moleculair-poreus materiaal ontstaat. Dit materiaal heeft een enorme inwendige oppervlakte en kan veel gas binden. Daar dit zowel geschiedt door ad- als door absorptie, spreekt men van sorptiepompen, welke naam tevens het verschil met *chemische* gasbinders (getters) tot uitdrukking brengt.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

van een verwarmingsspiraal, waarmee het opwarmen bespoedigd kan worden. Ook kan deze spiraal desgewenst gebruikt worden om de wand vóór of tijdens de eerste faze van het pompproces enigszins uit te stoken. Een andere wijze van opwarmen die ongetwijfeld aantrekkelijk lijkt, is die waarbij men de koudgaskoelmachine warmte laat produceren. In principe behoeft men daarvoor slechts de draairichting om te keren. Met de in de handel zijnde machines is dat echter slechts mogelijk nadat een kleine verbouwing heeft plaatsgevonden.

Deels gaat het hier om zaken die men bij iedere opstelling voor ultrahoog vacuüm ontmoet, maar die hier, door de inkrimping van de tijdschaal, wat sterker naar voren treden, deels zijn ze inherent aan het feit dat bij een opstelling volgens fig. 3 het gas niet volledig uit de ruimte verwijderd wordt, maar op de wand ervan aanwezig blijft.

Een van de meest storende, tot het systeem zelf behorende, onderdelen is de ionisatiemanometer. De hete gloeidraad ervan geeft gas af en verwarmt bovendien de wand, wat tot ongewenste desorptie leidt. Het is dan

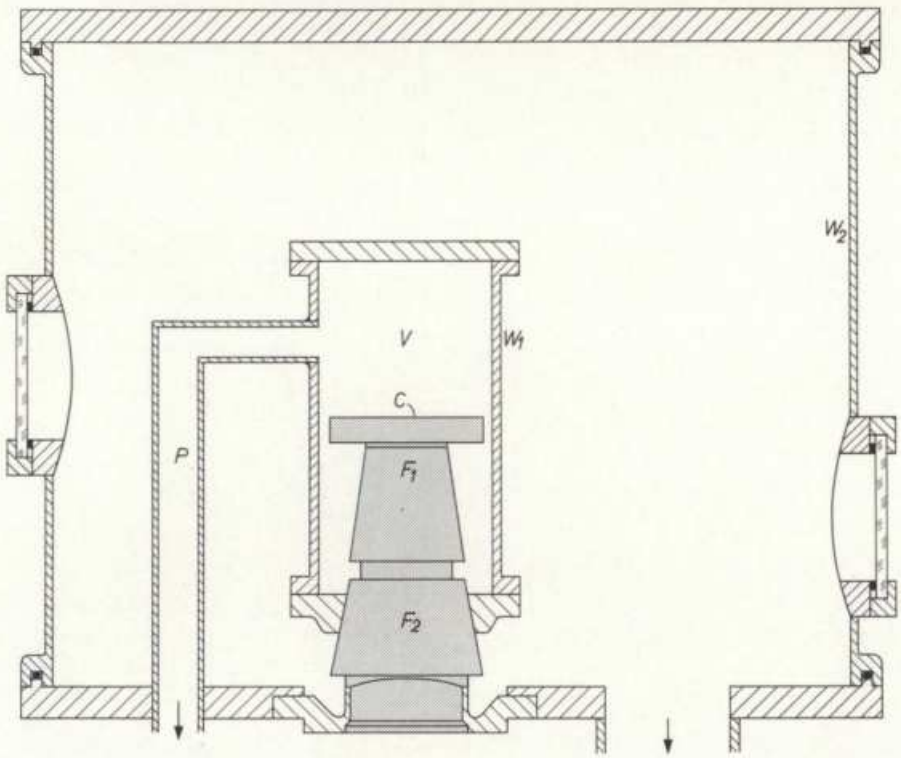


Fig. 3. Schematische doorsnede van de snelle kryopomp-opstelling voor ultrahoog vacuüm. V vacuümruimte met koperen wand W_1. F_2 vriezer van de eerste trap van een tweetraps-koudgaskoelmachine. F_1 vriezer van de kop (tweede trap) van de koelmachine met koperen plaat C, die als kryopomp fungeert. In het aanvangsstadium van het pompproces wordt een diffusiepomp gebruikt, die via de pijp P met V in verbinding staat. Het geheel is omgeven door een ruimte (buitenwand W_2) waarin, zolang W_1 nog niet koud is, laag vacuüm heerst.

Ervaringen met de opstelling

De tot nu toe met de opstelling opgedane ervaring heeft de verwachtingen die men ervan mocht koesteren, geheel bevestigd. Uitgaande van de atmosferische druk, kan men er in de korte tijd van ca. een uur een druk van minder van 10^{-9} torr mee bereiken. Natuurlijk zal men dit resultaat niet zomaar onder alle omstandigheden kunnen verkrijgen. Men moet rekening houden met de specifieke eigenschappen van de in de ruimte opgestelde apparaten en van de met de ruimte verbonden manometers, en tegen de eventuele ongunstige invloed daarvan passende maatregelen nemen. ook noodzakelijk de manometer en de naaste omgeving ervan te ontgassen. Het belang hiervan blijkt duidelijk uit *fig. 4*. Bij het desbetreffende experiment werd, nadat met de voorvacuümpomp een druk van 7×10^{-5} torr was bereikt, de koelmachine ingeschakeld. Daardoor daalde de druk binnen een half uur tot ca. 10^{-8} torr, maar daarna nam de druk nog maar langzaam af ten gevolge van de gasafgifte van de manometer. Na ontgassen ging de druk snel verder omlaag en werd in ruim een uur reeds 10^{-10} torr bereikt.

Een andere bijzonderheid van de opstelling is aan het licht gekomen bij experimenten waarbij de gaslevering

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

door desorptie van de wand gesimuleerd werd door, al pompende, een zwakke stroom stikstof in de vacuümruimte toe te laten. Er stelde zich daarbij een einddruk in van 10^{-6} à 10^{-7} torr. Werd vervolgens de toevoer van stikstof gestaakt, dan daalde de druk veel langzamer dan men zou verwachten. De oorzaak daarvan bleek te zijn dat de toegevoerde stikstof snel aan de

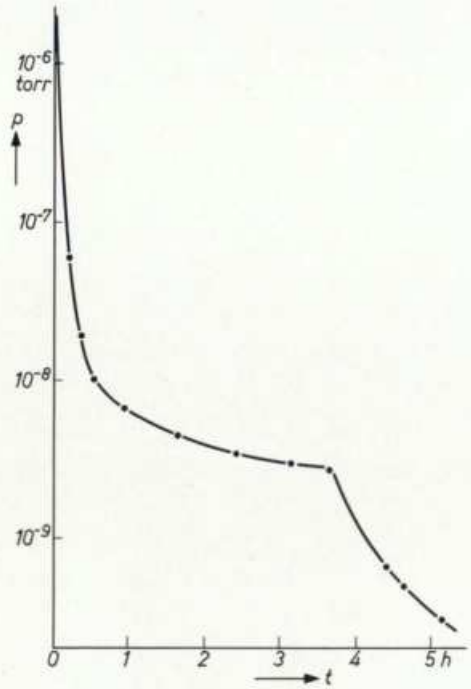


Fig. 4. Invloed van het ontgassen van de ionisatiemanometer op de in een tijd t bereikbare druk p. Zonder ontgassen was de druk na 3½ uur nog niet lager gekomen dan ca. 4×10^{-9} torr. Na ontgassen werd de druk binnen 1½ uur tienmaal zo laag.

wanden geadsorbeerd werd en na het stopzetten van de toevoer geleidelijk weer vrijkwam; de temperatuur die de wand in onze opstelling heeft (ca. 55 °K), is blijkbaar niet laag genoeg om stikstof drastisch te binden en niet hoog genoeg om dit gas snel af te staan, precies hetzelfde verschijnsel dat men in opstellingen die zich op kamertemperatuur bevinden, ontmoet bij waterdamp. Men kan deze moeilijkheid gemakkelijk en snel te boven komen door de wand 5 à 10° warmer te laten worden. De stikstof komt dan veel sneller vrij. Dit geeft even een drukverhoging, maar daarna daalt de druk snel.

Voert men in de vacuümruimte een opdampproces uit, dan wordt er een aanzienlijke hoeveelheid warmte geproduceerd, die de wand bereikt in de vorm van straling. De vraag rijst hoe de temperatuur van het oppervlak dat als kryopomp fungeert, daardoor wordt beïnvloed. Relatief is de situatie gunstig, want de koelmachine kan bij temperaturen die even boven de minimumtemperatuur liggen, reeds een aanzienlijk koelvermogen leveren (bij 20 °K reeds 85 W), maar het is toch voordeliger de uitgestraalde energie geheel af te voeren via de eerste trap van de machine. Wordt nl. het pompende oppervlak enige graden warmer, dan kan dat een vrij grote invloed op de druk hebben wanneer zich in het restgas een component bevindt waarvan de partiële druk dicht bij de verzadigingsdruk ligt. Een geringe temperatuurverhoging van de eerste trap van de machine heeft daarentegen nauwelijks invloed op de temperatuur van het pompende oppervlak en kan de pompsnelheid dus niet ernstig schaden. Men kan het pompende oppervlak zeer effectief afschermen door middel van een rooster dat verbonden is met de wand van de vacuümruimte of dat rechtstreeks op de eerste trap van de machine is aangesloten, en waarvan een doorsnee is getekend in *fig. 5*. Een dergelijk rooster laat gas gemakkelijk door, maar straling niet. Uiteraard veroorzaakt het een zekere vermindering van de pompsnelheid.

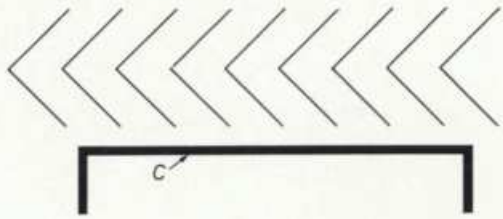


Fig. 5. Schematische dwarsdoorsnede van een scherm van koperen hoekstroken ter bescherming van de pompplaat C (fig. 3) tegen verwarming door bestraling. Het scherm laat gas gemakkelijk passeren.

Terzijde zij nog opgemerkt dat het koelvermogen dat de machine bij b.v. 20 °K kan leveren, in het algemeen veel groter is dan de in de pompplaat vrijkomende condensatiewarmte plus het vermogen van de opvallende straling. We hadden de pompplaat, en daarmee de pompsnelheid, dus veel groter kunnen maken. Voor ons doel was dat niet nodig. Voor opstellingen waarbij men in het vacuüm bepaalde processen wil doen verlopen waarbij warmte vrijkomt, is het zelfs minder wenselijk de pompplaat zo groot mogelijk te maken. Men doet er dan beter aan het nodige koelvermogen „in reserve" te houden.

Desgewenst kan men met een tweetraps-koudgaskoelmachine ook een systeem voor ultrahoog vacuüm bouwen van geheel ander type, waarbij de wanden van de vacuümruimte op kamertemperatuur blijven. Een schematische doorsnede daarvan vindt men in *fig. 6*. Het als kryopomp fungerende oppervlak is in deze opstelling aan alle zijden omgeven door een scherm van het type van fig. 5, dat is aangebracht op de eerste trap van de machine. Ook in een dergelijk systeem kan men een aanzienlijk hogere pompsnelheid bereiken dan met de tot nu toe gebruikte pompmethodes. De zeer grote vacuümsystemen met kryopomp worden bijna altijd op de wijze van fig. 6 geconstrueerd; het koelen van het scherm geschiedt dan gewoonlijk met vloeibare stikstof.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Opstelling voor het meten van condensatiecoëfficiënten

Tot slot geven we als voorbeeld van een speciale toepassing van ons vacuümsysteem een korte beschrijving van een opstelling voor het meten van condensatiecoëfficiënten (*fig. 7*). De opstelling bestaat in principe uit twee vacuümruimten *I* en *II*, die met elkaar in verbinding staan door een rond gat waarvan de diameter bekend is en dat een geleidingsvermogen *F* heeft. Vlak boven de plaat *C* die als kryopomp fungeert, bevindt zich een diafragma, zodat de grootte van het pompende oppervlak eveneens nauwkeurig bekend is. In de evenwichtstoestand zal de hoeveelheid gas die per seconde van *II* naar *I* stroomt, gelijk zijn aan de hoeveelheid die per tijdseenheid op de pompplaat *C* neerslaat. In formule:

$$(p_{II} - p_I)F = p_I S, \quad \ldots\ldots \quad (6a)$$

waaruit volgt:

$$S = F\{(p_{II}/p_I) - 1\}. \quad \ldots\ldots \quad (6b)$$

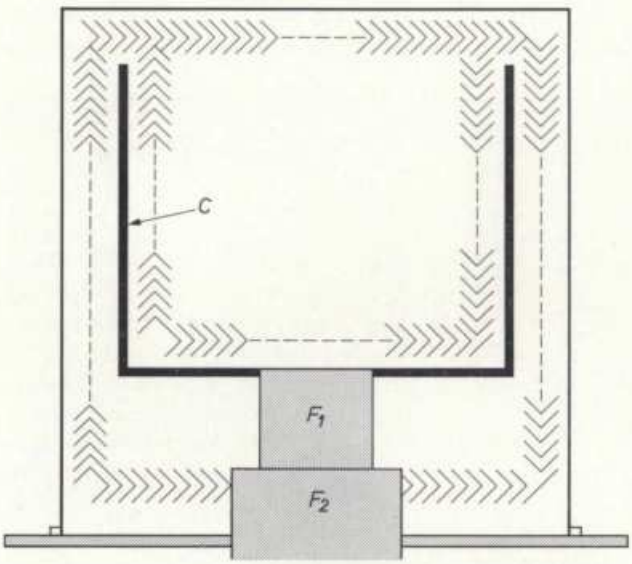


Fig. 6. Vacuümsysteem waarvan de wanden zich op kamertemperatuur bevinden. Ter bescherming van de pompplaat *C* tegen verwarming door bestraling is deze aan alle kanten omgeven door schermen. F_1 en F_2 hebben dezelfde betekenis als in fig. 3.

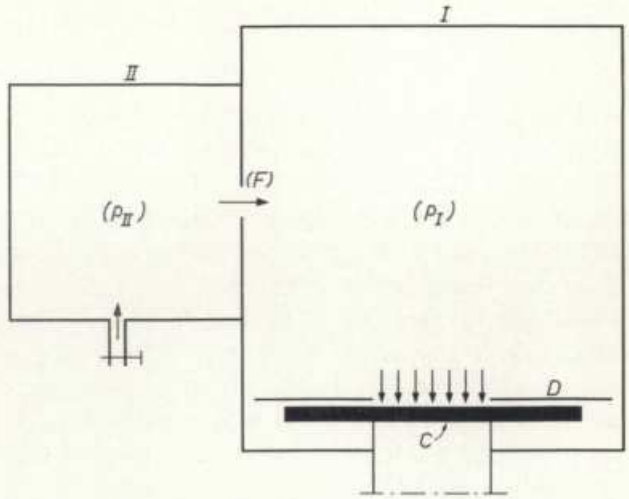


Fig. 7. Opstelling voor het meten van condensatiecoëfficiënten. In de evenwichtstoestand is de gasstroom die van de ruimte *II* door het gat (geleidingsvermogen *F*) naar de ruimte *I* gaat, gelijk aan de hoeveelheid die op de pompplaat *C* neerslaat. Het gat in het diafragma *D* bepaalt de werkzame oppervlakte van *C*.

Blijkens formule (6b) kan men de pompsnelheid direct afleiden uit de verhouding van de drukken p_{II} en p_I. Uit de gevonden waarde van *S* kan de gezochte condensatiecoëfficiënt direct berekend worden. Op deze wijze hebben wij voor de condensatie van stikstof van 60 °K op een oppervlak van 18 °K een coëfficiënt 0,98 gevonden.

Samenvatting. Sedert men beschikt over pompen die bij lage druk een grote pompsnelheid hebben, is het bereiken van ultrahoog vacuüm ($<10^{-9}$ torr) niet bijzonder moeilijk meer. Men kan de pomptijd drastisch verkorten door de wand af te koelen tot ca. 50 °K. De desorptiesnelheid wordt dan zeer gering. Zeer geschikt voor een dergelijke opstelling is de Philips tweetrapskoudgaskoelmachine. De wand wordt dan gemonteerd op de eerste trap. Op de kop (ca. 12 °K), die zich in het vacuüm bevindt, is een koperplaat aangebracht die als kryopomp fungeert, d.w.z. die de partiële druk van de gascomponenten verlaagt tot even boven hun verzadigingsdruk bij ca. 12 °K. Met zo'n opstelling kan in een uur 10^{-9} torr bereikt worden. Is er een interne warmtebron, zoals bij een opdampinrichting, dan brengt men een stralingwerend rooster voor de plaat aan en voert de door dit rooster opgenomen warmte af via de eerste trap van de machine.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Het meten van de soldeerbaarheid van onderdelen

In moderne produktieprocessen van elektrische toestellen worden vaak grote aantallen aansluitingen tegelijk gesoldeerd door panelen met gedrukte bedrading, die in deze toestellen worden toegepast, gedurende enkele seconden in een bad met vloeibaar soldeer te dompelen. Aangezien de betrouwbare werking van het toestel afhangt van de kwaliteit van de soldeerverbindingen, is het van belang dat men de onderdelen aan een steekproefsgewijze kwaliteitscontrole kan onderwerpen met betrekking tot de soldeerbaarheid. Heeft men de procesomstandigheden zoals temperatuur, vloeimiddel en soldeermateriaal eenmaal gekozen, dan wordt de soldeerbaarheid ten slotte bepaald door de aard van het te solderen oppervlak.

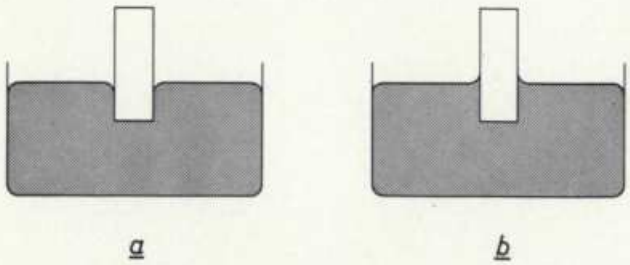
Een criterium voor de soldeerbaarheid van een oppervlak is de wijze van bevochtiging met soldeermateriaal. De tot dusver toegepaste methodes voor het meten van de bevochtiging [1] bezitten alle een of meer nadelen waardoor zij minder geschikt zijn voor kwaliteitscontrole in de fabriek. De eerder in dit tijdschrift beschreven gesplitste-druppel-methode [2] is wel voor dit doel bruikbaar, doch is beperkt tot het onderzoek van draad.

Het hier beschreven toestel biedt de mogelijkheid om op snelle en eenvoudige wijze het bevochtigingsverloop te registreren en daarmee een beoordelingsmaatstaf te verkrijgen die nauw aansluit bij de praktijk van het solderen. De meting geeft nl. tevens inlichtingen over de bevochtigingssnelheid, die eveneens van groot belang is. Om economische en technologische redenen (bestandheid van onderdelen en isolatiemateriaal tegen hoge temperatuur) moet immers de dompeltijd zo kort mogelijk zijn.

De methode berust op het volgende verschijnsel, dat ook reeds door Earle [3] is toegepast.

Wanneer een monster gedeeltelijk in gesmolten soldeer wordt gedompeld (*fig. 1*), wordt aanvankelijk, behalve een hoeveelheid soldeer gelijk aan het volume van het ondergedompelde deel van het monster, een extrahoeveelheid soldeer verplaatst door de werking van de oppervlakspanningen (de oppervlakspanning van vast metaal, van vloeibaar soldeer en van het grensvlak metaal-soldeer). Indien het monster soldeerbaar is, treedt kort na het dompelen bevochtiging op. Bij het instellen van het evenwicht der oppervlakspanningen kruipt het soldeer omhoog: er vormt zich een soldeerkraag. Tijdens het dompelen bepaalt men de verandering van de totale op het monster werkende kracht en ziet aldus de aanvankelijke opwaartse extrakracht plaats maken voor een neerwaartse kracht (het gewicht van de soldeerkraag). De tijd die hiervoor nodig is alsmede het uiteindelijke gewicht van de soldeerkraag verschaffen de gezochte maat voor de soldeerbaarheid.

De meting wordt uitgevoerd met de in *fig. 2* afgebeelde opstelling. Het van een vloeimiddel voorziene monster is bevestigd aan een balansarm *A*. Het sol-



a b

Fig. 1. Wordt een monster bij indompelen in een soldeerbad niet bevochtigd, dan wordt een extrahoeveelheid soldeer verplaatst die een vergroting van de opwaartse kracht ten gevolge heeft (*a*). Vindt bevochtiging plaats, dan vormt zich een soldeerkraag, waarvan het gewicht een neerwaartse kracht vertegenwoordigt (*b*).

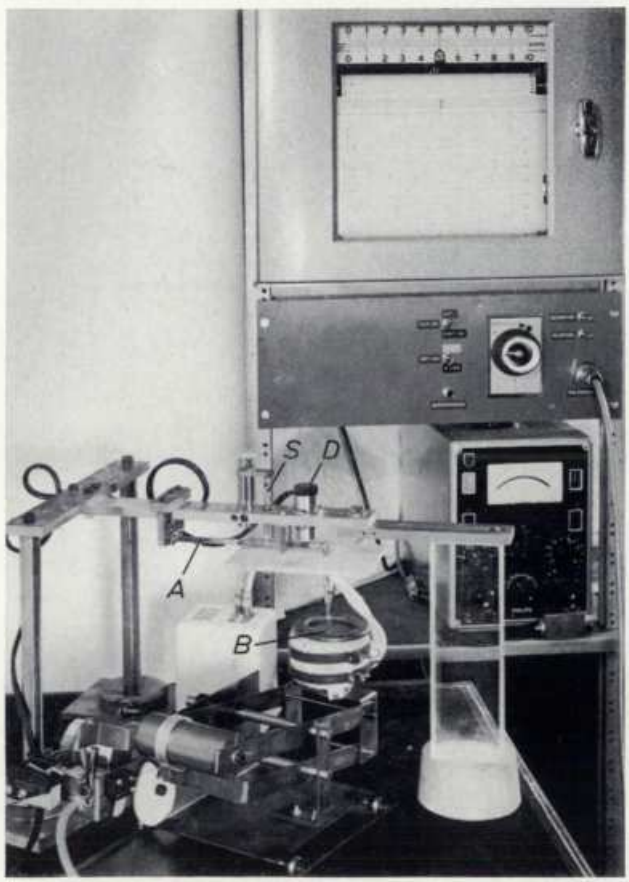


Fig. 2. Het dompeltoestel. *A* balansarm. *B* soldeerbad met daarboven het monster. *D* verplaatsingsopnemer (type PR 9310/03). *S* is een veer voor compensatie van het gewicht van arm en monster, die tevens een voorspanning voor de meetstift levert. In het rek ziet men de meetbrug voor de verplaatsingsmeting (type PR 9303) en een registreertoestel PR 2210 (papiersnelheid 1 cm/s).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

deerbad *B* kan omhoog worden gebracht totdat het monster tot een bepaalde, geschikt te kiezen diepte in het soldeer steekt. (Het monster is b.v. een soldeerlip met een rechthoekige doorsnede van 0,4 × 1,0 mm, de dompeldiepte bedraagt daarbij 3-5 mm.) De als gevolg van de bevochtiging op het monster werkende kracht bedraagt ca. 100 mg.

De verandering van de kracht tijdens het dompelproces wordt gemeten door de verplaatsing van de balansarm. Deze verplaatsing mag slechts zeer klein zijn, daar immers de opwaartse kracht erdoor beïnvloed wordt. De zeer kleine verplaatsing kan met voldoende nauwkeurigheid worden gemeten door een verplaatsingsopnemer *D*. De voorspanning van de meetstift van de opnemer (20 g) en de kracht ter compensatie van het gewicht van arm *A* en het monster worden geleverd door een slappe veer *S*. In deze opstelling veroorzaakt de in ons voorbeeld optredende verschilkracht van 100 mg een verplaatsing van het monster van 0,008 mm, wat verwaarloosd kan worden ten opzichte van de dompeldiepte. Het versterkte signaal van de verplaatsingsopnemer wordt toegevoerd aan een snelwerkend registreertoestel.

Fig. 3, kromme *a*, geeft schematisch het volledige bevochtigingsdiagram voor een monster met zeer goede soldeerbaarheid. Men ziet aanvankelijk een opwaartse kracht gelijk aan het gewicht van de totale hoeveelheid verplaatst soldeer, met daarop volgend een snel toenemende neerwaartse kracht ten gevolge van de bevochtiging. Kromme *b* in fig. 3 geeft als tegengestelde uiterste een geval waarin geen bevochtiging optreedt.

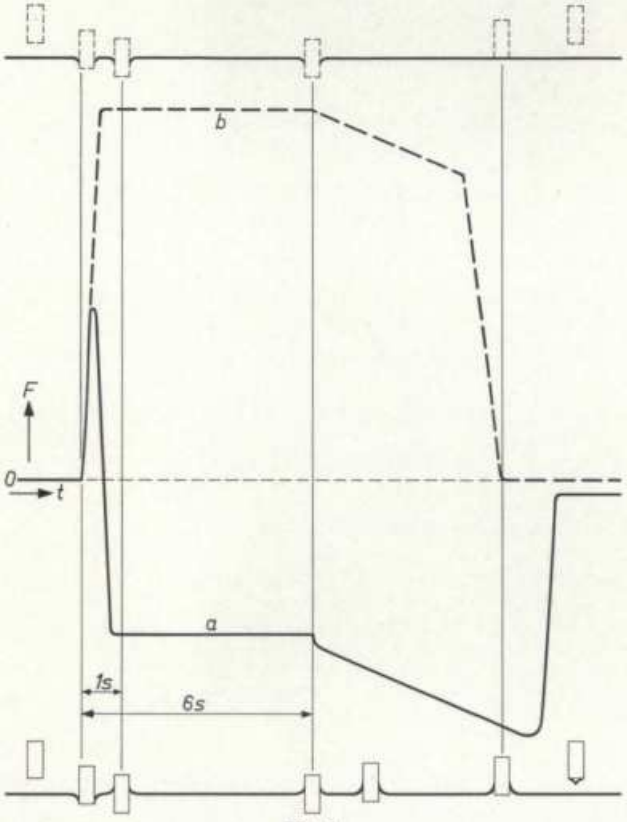


Fig. 3

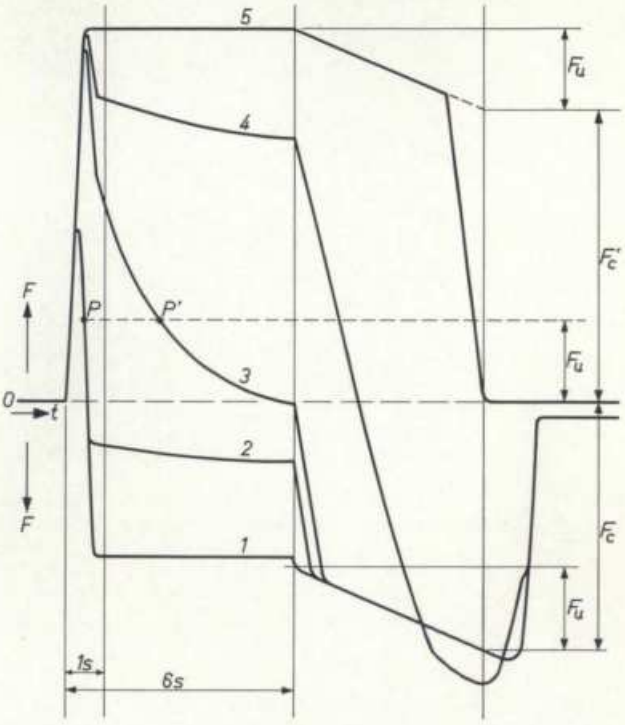


Fig. 4

Fig. 3. Schematische bevochtigingsdiagrammen met bijbehorende dompelsituaties. (In werkelijkheid beweegt het soldeerbad en staat het monster nagenoeg stil.) *a*) Zeer goede bevochtiging. *b*) Geen bevochtiging.

Fig. 4. Schematische bevochtigingsdiagrammen van een aantal monsters met verschillende bevochtiging. De diagrammen *1* en *5* zijn de extreme gevallen van fig. 3. De diagrammen *2*, *3* en *4* zijn tussengevallen. F_u geeft de opwaartse kracht ten gevolge van de hydrostatische druk. F_c is de neerwaartse kracht (het gewicht van de soldeerkraag) bij bevochtiging, F_c' de opwaartse kracht van de extrahoeveelheid verplaatst soldeer bij niet-bevochtiging. Men ziet dat bij kleine monsters, waarop deze diagrammen betrekking hebben, het gewicht van de soldeerkraag de opwaartse kracht kan overtreffen.

In *fig. 4* zijn deze en een aantal tussengelegen gevallen samengebracht, voor monsters van gelijke vorm.

Niet alleen het gedrag bij het indompelen van het monster, doch ook dat bij het dalen van het bad geeft informatie omtrent de soldeerbaarheid. Tijdens het dalen is namelijk, als gevolg van de traagheid van het

[1] B. Keysselitz, Metall **18**, 816-820, 1964.
R. Barrie, Mullard tech. Comm. **9**, 2-9, 1966.
C. J. Thwaites, Publ. 358 Tin Research Inst., 1964.
W. B. Harding, Plating **52**, 971-981, 1965.
[2] J. A. ten Duis, Philips techn. T. **20**, 109-113, 1958.
[3] L. G. Earle, J. Inst. Metals **71**, 45-72, 1945.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

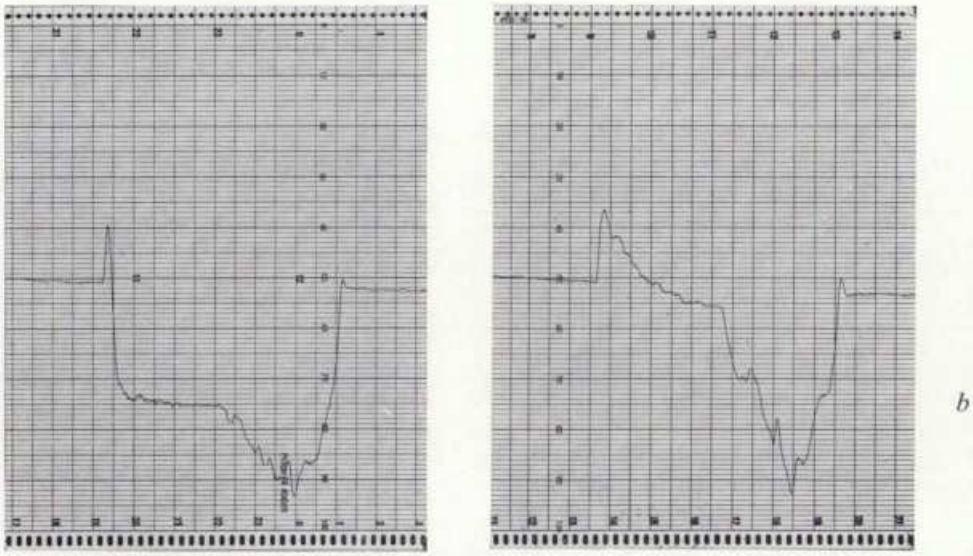
www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

teruglopen van de vloeistof, de soldeerkraag iets hoger dan in de stationaire toestand, wat tot uitdrukking komt in een aanvankelijke scherpe toeneming van de neerwaartse kracht. De daarna — bij gelijkblijvende soldeerkraag — optredende, lineair met de tijd verlopende toeneming van de neerwaartse kracht berust eenvoudig op de afnemende dompeldiepte. Uit dit lineaire gedeelte kan dan ook de constante opwaartse kracht F_u ten gevolge van de hydrostatische druk worden afgeleid, die tijdens het stationaire deel van de dompelcyclus werkzaam is. Zet men F_u in positieve richting uit (stippellijn), dan vindt men het punt P (P') waarin de hoek tussen het soldeeroppervlak en het oppervlak van het monster juist 90° bedraagt. Vooral voor het beoordelen van de spreiding in het gedrag van een aantal monsters van dezelfde soort is het punt P een waardevol gegeven.

Om de cyclus op uniforme wijze te kunnen doorlopen, is de beweging van het soldeerbad door middel van een nokkenschijf geprogrammeerd. Het bad gaat snel omhoog (ca. 50 mm/s), staat dan ca. 6 s stil en daalt vervolgens langzaam (1 mm/s).

Diagrammen als in fig. 4 mag men slechts verwachten bij het dompelen van monsters met een eenvoudige vorm. Uitsteeksels, snijkanten en gaatjes veroorzaken karakteristieke afwijkingen. In dat geval dient het bevochtigingsdiagram vergeleken te worden met een standaarddiagram van een goed soldeerbaar monster met dezelfde vorm.

Praktijkvoorbeelden van bevochtigingsdiagrammen ziet men in *fig. 5*. Beide diagrammen hebben betrekking op messing soldeerlippen met een galvanisch aangebrachte tin-lood-laag. De bevochtiging vertoont echter een groot verschil. De soldeerlip van fig. 5*b* is afkomstig van een partij waarvan door langdurig liggen bij kamertemperatuur de dunne tin-lood-laag slecht soldeerbaar is geworden.



a *b*

Fig. 5. Twee in de praktijk verkregen bevochtigingsdiagrammen. In beide gevallen was het monster een soldeerlip van messing met een galvanisch daarop aangebrachte tin-lood-laag. *a*) Goede bevochtiging. Het diagram vertoont bij het dalen van het bad een minder glad verloop, doordat zinkdiffusie vanuit het messing een zekere ruwheid van het oppervlak veroorzaakt. *b*) Als gevolg van lang bewaren bij kamertemperatuur is de bevochtiging onvoldoende geworden.

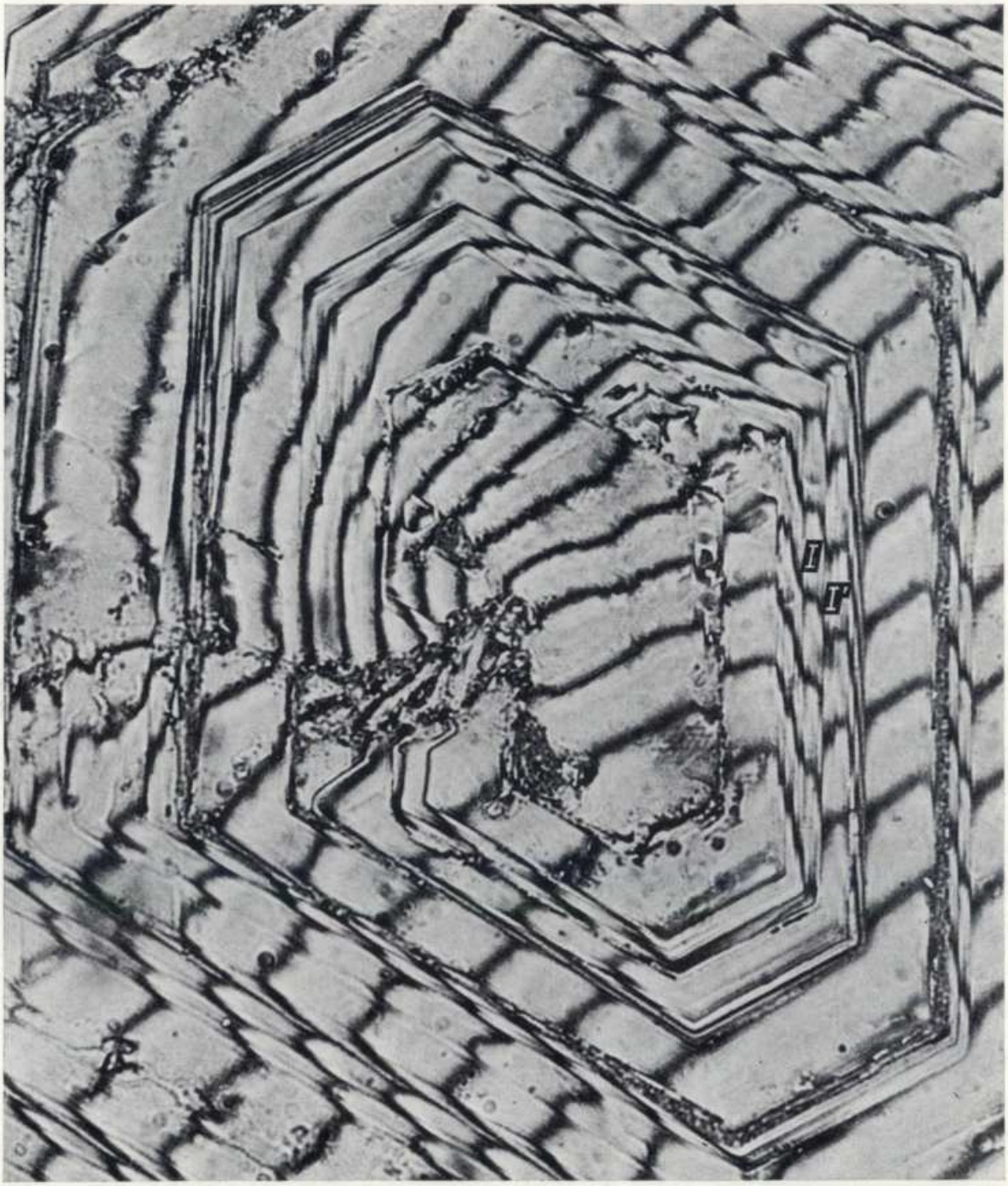
J. A. ten Duis
E. van der Meulen

J. A. ten Duis en E. van der Meulen, medewerkers van Philips' Hoofdindustriegroep Elcoma (Electronic Components and Materials), Eindhoven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Kristalgroei van ferroxplana



Groeispiraal op het oppervlak van een kristal van ferroxplana ZnY [1], vervaardigd volgens een methodiek die in de Philipslaboratoria te Eindhoven en te Hamburg wordt toegepast. Vergroting 500×. De hexagonale symmetrie van de genoemde stof komt in de spiraal fraai tot uitdrukking.

Het is bekend dat groeispiralen veelal optreden bij schroefdislocaties. In tegenstelling tot wat men daarbij verwacht, blijkt bij de hier afgebeelde groeispiraal het centrum het diepst te liggen. Men kijkt dus in een put.

De foto, afkomstig uit het werk van drs. C. J. M. Rooymans, J. A. Schulkes en A. J. G. Op het Veld, is vervaardigd met monochromatische verlichting (golflengte $\lambda = 537$ nm) in een microscoop waarbij de methode der multipele interferentie werd toegepast [2]. Uit het verspringen van de interferentiestrepen op elke „groeitrede" kan de hoogte van de trede afgeleid worden: deze bedraagt $\frac{1}{2}\lambda$ bij verspringen over één streepafstand. De groeitrede tussen I en I' is derhalve ca. 135 nm hoog, hetgeen in dit geval overeenkomt met ca. 30 eenheidscellen van de kristalstructuur.

[1] G. H. Jonker, H. P. J. Wijn en P. B. Braun, Philips techn. T. **18**, 253-262, 1956.

[2] Zie b.v. W. Dekeyser en S. Amelinckx, Les dislocations et la croissance des cristaux, Masson, Paris 1955.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Het skineffect

III. Het skineffect in supergeleiders

H. B. G. Casimir en J. Ubbink

In deel I en II van dit artikel hebben we het skineffect bestudeerd in gewone metalen, waarin het geleidingsvermogen een eindige waarde heeft [1]. In dit derde deel zullen we het skineffect beschouwen in metalen die in de supergeleidende faze verkeren — kortweg „supergeleiders" genoemd [2]. De supergeleidende faze is steeds beperkt tot temperaturen en magneetvelden die zekere kritische waarden niet overschrijden. Tussen het drempelveld H_c en de temperatuur T bestaat de empirische relatie:

$$H_c/H_{c0} = 1 - (T/T_c)^2, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin H_{c0} het drempelveld bij $T = 0$ is, en T_c de kritische temperatuur bij $H = 0$.

De meest in het oog springende eigenschap van een supergeleider is het nul zijn van de weerstand voor gelijkstroom; niet slechts zeer klein maar echt nul, zoals uit het bestaan van persisterende stromen blijkt. Zich baserend op de formule (I, 10) voor de klassieke skindikte, $\delta_k^2 = 2/\omega\mu\sigma$, is men in eerste instantie geneigd te denken dat de superstroom een zuivere oppervlakstroom zal zijn: met $\sigma \to \infty$ vindt men $\delta_k = 0$. Dit was de heersende gedachtengang vóór 1933. In dat jaar hebben Becker, Heller en Sauter [3] erop gewezen dat men vanzelf tot een stroomlaag van *eindige* dikte komt als men rekening houdt met de traagheid van de elektronen. In feite houden zij een redenering die in de hoofdzaken overeenkomt met de in II gegeven afleiding van de skindikte in de relaxatielimiet (de gebieden B en E in II), en die dan ook leidt tot hetzelfde resultaat: de indringdiepte is, als alle elektronen supergeleidend zijn, $\lambda_p = \sqrt{(m/\mu n e^2)}$ (zie II, 23). In beide gevallen heeft men te doen met geheel vrije, maar trage, elektronen. Beide vormen het limietgeval voor $\omega\tau \to \infty$; bij de extreme relaxatie ligt de nadruk echter op $\omega \to \infty$ bij matige τ, terwijl bij Becker, Heller en Sauter σ, dus τ, naar oneindig gaat bij kleine ω.

Uit de redenering van Becker, Heller en Sauter kan men eigenlijk alleen concluderen dat een veld*verandering* niet verder kan doordringen dan tot een diepte λ_p. Het feit dat ook een *stationair* magneetveld uit het inwendige van een metaal wordt gestoten als dit overgaat in de supergeleidende faze (d.i. het Meissner-effect [4], 1933), was voor de gebroeders London [5] (1935) aanleiding om voor de stroom — naast de vergelijking die de versnelling van een geheel vrij elektron in een elektrisch veld geeft — een nieuwe vergelijking ad hoc te poneren. Hun hypothese zou men, in skineffect-verband, zo kunnen formuleren: een supergeleider gedraagt zich, *ook bij frequentie 0*, als een normaal metaal in de relaxatielimiet. Zij vinden dus ook bij $\omega = 0$ een indringdiepte λ_p, of, als n_s de concentratie van de supergeleidende elektronen is, $\lambda_L = \sqrt{(m/\mu n_s e^2)}$, de „London-indringdiepte". Dat dit een nieuwe hypothese is, en niet afgeleid kan worden door van een normale geleider de limiet te nemen voor $\sigma \to \infty$, volgt ook onmiddellijk uit *fig. 1* (een ω-τ-diagram als II, fig. 11): voor $\tau \to \infty$ komt men bij lage frequenties niet in het relaxatiegebied B of E terecht, maar in het gebied van het anomale skineffect D.

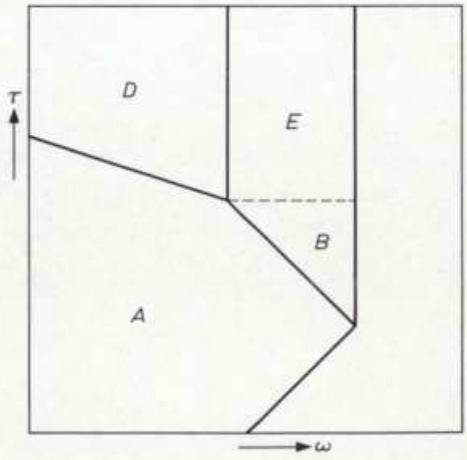


Fig. 1. Het ω-τ-diagram voor een normale geleider, met het gebied van het normale skineffect (A), de relaxatie (B en E) en het anomale skineffect (D). Zie ook II fig. 11.

Vult men de theorie van London nog aan met het tweevloeistoffenmodel van Gorter en Casimir [6] (1934), dan krijgt men het reeds in de inleiding van I geschetste beeld van de supergeleiding: men heeft „supergeleidende elektronen" naast „normale elektronen", in een verhouding die door de temperatuur wordt bepaald. De supergeleidende elektronen verzorgen de afscherming van elektromagnetische velden, ook bij frequen-

Prof. dr. H. B. G. Casimir, lid van de Raad van Bestuur van de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken en algemeen leider van de research van het Philipsconcern; dr. J. Ubbink, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

tie 0. In dat geval sluiten zij elk elektrisch veld kort, maar bij frequenties $\neq 0$ is er, ten gevolge van hun traagheid, een elektrisch veld in de indringlaag dat met de normale elektronen aanleiding geeft tot energiedissipatie. Dit beeld heeft lange tijd dienst gedaan; hoewel het later door meer volledige beschouwingen is vervangen en thans in hoofdzaak alleen nog historische betekenis heeft, is het toch nog steeds een nuttige leidraad aan de hand waarvan men menig verschijnsel in de supergeleiding kan rubriceren.

Ook bij de bespreking van het skineffect zullen we dit model (het „GCL-model") als leidraad gebruiken. Daarbij treden steeds twee aspecten naar voren: de *dikte van de indringlaag* en de *grootte van de absorptie*. Deze zijn beide vervat in de in II ingevoerde *complexe skindikte* $\delta = \delta' + j\delta''$. Onder de voorwaarden $\delta' \ll \delta'' \ll c/\omega$ — die inhouden dat de absorptie gering is en de skindikte klein vergeleken met de golflengte in vacuüm — is de dikte van de indringlaag gelijk aan δ'' en is de absorptie gegeven door δ' (zie II, 14). Absorptiemeetresultaten worden meestal gegeven in termen van de „oppervlakweerstandsverhouding" $q = R/R_n = \delta'/\delta_n'$; hierin verwijst de index n naar het metaal juist boven de kritische temperatuur. In het volgende zullen we kort enkele methodes opsommen voor het meten zowel van de indringdiepte als van de absorptie, en het GCL-model toetsen aan de gevonden resultaten.

In grote trekken geeft het GCL-model een redelijke beschrijving van de experimentele resultaten. Bij zijn onderzoekingen vond Pippard [7] echter een markante discrepantie: de skindikte bleek afhankelijk te zijn van de vrije weglengte (de verontreinigingsgraad) — terwijl volgens het GCL-model de skindikte geheel door de concentratie van de supergeleidende elektronen bepaald zou moeten worden. Samen met andere overwegingen heeft dit Pippard ertoe gebracht een wijziging voor te stellen op de theorie van London, en wel volgens een gedachtengang ontleend aan de theorie van het anomale skineffect: men moet rekening houden met de mogelijkheid dat de relatie tussen stroom en veld een *niet-lokale* relatie zou kunnen zijn.

Om reeds hier een ruwe schets van deze gedachtengang te geven, beschouwen we eerst voor een ogenblik nog eens de mogelijke situaties in een normale geleider (*fig. 2*, zie ook II, fig. 2). Daarbij kan men drie grensgevallen onderscheiden, al naar gelang l, v/ω, dan wel δ veel kleiner is dan de andere twee grootheden. Bij het

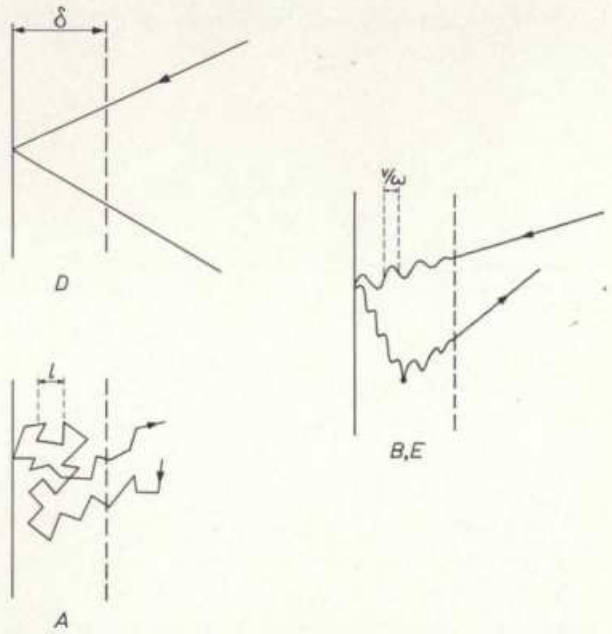


Fig. 2. In een normaal metaal kan men de verschillende limietgevallen (zie fig. 1) karakteriseren door aan te geven welke van de drie lengten l, δ en v/ω de kortste is. In A is dit l, in B en E is het v/ω en in D is het δ.

normale skineffect (A) is het l die de kleinste is van de drie, bij de extreme relaxatie (B, E) is het v/ω, en bij het anomale skineffect (D) is het δ. De grootheid $-1/\delta^2$ is, althans als $\delta' \ll \delta''$ is, een goede maat voor de „afschermende werking". In B, E is deze $1/\lambda_p^2$. De resultaten van II voor A en D kunnen we nu, afgezien van details, verkrijgen door te zeggen dat, vanuit B, E komende, de afschermende werking (in absolute waarde) in A gereduceerd wordt met een factor $l/(v/\omega)$, en in D met een factor $\delta/(v/\omega)$.

Zoals reeds opgemerkt, is de supergeleider van London, ook bij frequentie 0, zeer verwant met de normale geleider in de relaxatielimiet B, E. De afschermende werking is $1/\lambda_L^2$. Dit is echter alleen geldig als l of de indringdiepte niet te klein wordt. De indringdiepte, die dus nu van λ_L kan afwijken, zij λ_s [8]. Waarmee moeten we l of λ_s in dit geval, bij frequentie 0, vergelijken? De grootheid v/ω is kennelijk niet hanteerbaar. Als parallel van v/ω treedt nu een door Pippard geïntroduceerde nieuwe lengte ξ_0 op, de zg. coherentielengte van de schone supergeleider. Is $\xi_0 \ll l$ en $\xi_0 \ll \lambda_s$, dan hebben de supergeleidende elektronen

[1] H. B. G. Casimir en J. Ubbink, Het skineffect, I. Inleiding; de stroomverdringing in diverse situaties, Philips techn. T. **28**, 173-185, 1967 (no. 6); II. Het skineffect bij hoge frequenties, Philips techn. T. **28**, 206-221, 1967 (no. 7). Naar deze delen wordt verwezen met I, II en naar de vergelijkingen daarin met (I, 1), enz.

[2] Voor een algemeen overzicht van de supergeleiding verwijzen wij naar een binnenkort in dit tijdschrift te plaatsen artikel van J. Volger.

[3] R. Becker, G. Heller en F. Sauter, Z. Phys. **85**, 772, 1933.

[4] W. Meissner en R. Ochsenfeld, Naturwiss. **21**, 787, 1933.

[5] F. London en H. London, Proc. Roy. Soc. A **149**, 71, 1935; Physica **2**, 341, 1935.

[6] C. J. Gorter en H. B. G. Casimir, Physica **1**, 306, 1934; Phys. Z. **35**, 963, 1934; Z. techn. Phys. **15**, 539, 1934.

[7] A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. A **216**, 547, 1953.

[8] In aansluiting op II zou het consequent zijn de indringdiepte met δ'' aan te duiden. We volgen hier echter liever de literatuur over supergeleiding, waar het gebruikelijk is de indringdiepte aan te duiden met λ met een index.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

hun volledige afschermende werking (*fig. 3*, B′), zoals die door London wordt voorspeld. In een zeer „vuile" supergeleider ($l \ll \xi_0$ en $l \ll \lambda_s$) wordt de coherentie „beknot" tot l, en de afschermende werking wordt gereduceerd met een factor l/ξ_0 (fig. 3, A′). Het derde grensgeval (fig. 3, D′) is dat waarbij λ_s veel kleiner is dan ξ_0 en l. Vergeleken met B′, is de afschermende werking nu gereduceerd met een factor λ_s/ξ_0. Voor een indeling van de supergeleiders die men op deze basis kan maken naar hun waarden van ξ_0 en l, verwijzen we naar de figuren 12 en 13.

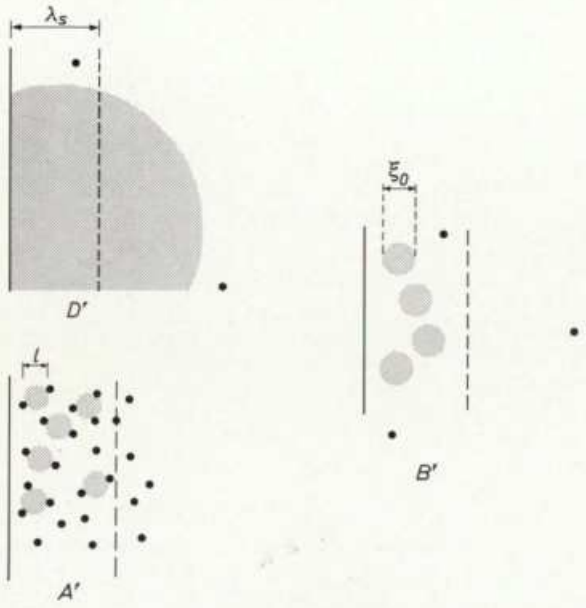


Fig. 3. In een supergeleider kan men, in analogie met fig. 2 voor het normale metaal, drie grensgevallen A′, B′ en D′ onderscheiden al naar gelang respectievelijk l, ξ_0 of λ_s de kortste is van de drie. ξ_0 is de door Pippard ingevoerde coherentielengte, die formeel het analogon van v/ω bij het normale metaal is.

De coherentielengte ξ_0, die ook langs andere wegen met diverse interpretaties in de theorie van de supergeleiding naar voren komt, speelt in de theorie van Pippard de rol van de afstand waarover het veld in een bepaald punt invloed heeft op de stroom in de omgeving. De situatie D′ heeft een typisch niet-lokaal karakter: de stroomdichtheid middenin de skinlaag wordt mede bepaald door het grotere veld bij de rand en het kleinere veld in het inwendige van het metaal. Deze situatie is karakteristiek voor vrijwel alle elementaire metalen die supergeleidend worden.

Ten slotte kan men zich afvragen wat men theoretisch voor de absorptie vindt als men rekening houdt met de wijziging van Pippard. De oppervlakweerstandsverhouding q hangt af van de temperatuur en van de frequentie. Beperkt men zich tot de situatie D′, dan komt men via een eenvoudige schatting met het tweevloeistoffenmodel en de theorie van Pippard tot de interessante conclusie dat het frequentie-afhankelijke deel van q een „universele" functie is [9] van de „gereduceerde frequentie" $\hbar\omega/kT_c$, d.w.z onafhankelijk van l, ξ_0, λ_p en v. Deze conclusie lijkt gestaafd te worden door de experimentele resultaten (zie fig. 8).

Ons onderwerp is het skineffect. Buiten onze beschouwing vallen derhalve die situaties waarbij het veld diep in het metaal doordringt. Voorbeelden hiervan in de supergeleiding zijn „een supergeleider van het type I in de tussentoestand", waarbij het metaal is verdeeld in supergeleidende en normale lagen, en de door fluxdraden doorregen „supergeleider van het type II in de mengtoestand". De bovengeschetste theoretische lijn Gorter & Casimir-London-Pippard, waar wij in het volgende wat nader op ingaan, is, met name door het verband met het anomale skineffect in normale metalen, juist voor een discussie van het skineffect een geschikte basis. Aan een andere theoretische ontwikkeling, nl. die waaraan in het bijzonder de namen Ginzburg, Landau en Abrikosov verbonden zijn, en die o.a. de mengtoestand voorspelt, gaan wij geheel voorbij. De hier genoemde theorieën zijn fenomenologisch. Sinds 1957 bestaat er ook een fundamentele theorie van de supergeleiding, de theorie van Bardeen, Cooper en Schrieffer (BCS) [10]. Ook deze laten we rusten, hoewel we een enkele maal de resultaten ervan ter sprake zullen brengen en in de beschouwing betrekken.

De eindige indringdiepte volgens Becker, Heller en Sauter

We volgen nu eerst kort het betoog van Becker, Heller en Sauter [3], waaruit blijkt dat de wrijvingsloosheid ($\sigma \to \infty$) niet leidt tot een indringdiepte 0, zoals men met de formule voor de klassieke skindikte zou voorspellen, maar tot een eindige indringdiepte, als men rekening houdt met de traagheid van de elektronen. Zij beschouwen een supergeleidende bol die in een draaiende beweging om een as door zijn middelpunt wordt gebracht. In eerste instantie zou men kunnen denken dat ten gevolge van de volkomen wrijvingsloosheid en de traagheid van de elektronen het niet mogelijk is om op deze wijze de elektronen in beweging te krijgen. Doordat echter aanvankelijk de roosterionen van het bollichaam *wel* en de elektronen *niet* gaan bewegen, ontstaat er een in de tijd veranderende stroom, en de hiermee gepaard gaande magnetische en elektrische velden hebben uiteindelijk tot gevolg dat de elektronen in de bol, op die in een dunne schil onder het oppervlak na, volledig worden meegevoerd. Zij wijzen er ook op dat het in draaiende beweging brengen van een supergeleidend lichaam grote analogie vertoont met inschakelverschijnselen in supergeleiders. Wij zullen hun gedachtengang hier in het kort weergeven, aangepast aan het geval van een supergeleidende cilinder die zich in een veranderlijk mag-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

neetveld evenwijdig aan de as van de cilinder bevindt. De kern van hun betoog is, dat er weliswaar in een stationaire toestand geen elektrische velden in een perfecte geleider aanwezig kunnen zijn, maar dat dit niet geldt voor veranderlijke velden, ten gevolge van de traagheid van de elektronen. Immers voor wrijvingsloze maar trage elektronen geldt steeds de acceleratievergelijking:

$$m\dot{\mathbf{v}}_e = e\mathbf{E}, \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

waaruit, met $\mathbf{J} = n_e e \mathbf{v}_e$, volgt:

$$\mathbf{E} = \mu\lambda_p^2\dot{\mathbf{J}}, \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

waarin

$$\lambda_p^2 = m/\mu n_e e^2 \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

is (zie II, 23). Deze vergelijking leidt nu, samen met de Maxwell-vergelijkingen, gemakkelijk tot de eindige indringdiepte van magnetische veldveranderingen. Substitutie van (3) in de tweede wet van Maxwell, $\text{rot}\,\mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}}$ met $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$, levert:

$$\text{rot}\,\dot{\mathbf{J}} = -\dot{\mathbf{H}}/\lambda_p^2. \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Stellen we nu dat op een gegeven tijdstip het magneetveld $\mathbf{H}_a$ is en de stroomdichtheid $\mathbf{J}_a$ (beide functies van de plaats maar niet van de tijd), dan vinden we door integratie van (5) naar de tijd:

$$\text{rot}\,(\mathbf{J} - \mathbf{J}_a) = -(\mathbf{H} - \mathbf{H}_a)/\lambda_p^2. \quad \ldots \quad (6)$$

Met $\text{rot}\,(\mathbf{H} - \mathbf{H}_a) = \mathbf{J} - \mathbf{J}_a$ (omdat zowel $\text{rot}\,\mathbf{H} = \mathbf{J}$ als $\text{rot}\,\mathbf{H}_a = \mathbf{J}_a$) leidt dit tot:

$$\text{rot rot}\,(\mathbf{H} - \mathbf{H}_a) = -(\mathbf{H} - \mathbf{H}_a)/\lambda_p^2,$$

of ook (rot rot = grad div $-\Delta$ en $\text{div}\,(\mathbf{H} - \mathbf{H}_a) = 0$):

$$\Delta(\mathbf{H} - \mathbf{H}_a) = (\mathbf{H} - \mathbf{H}_a)/\lambda_p^2. \quad \ldots \quad (7)$$

Is de straal van de cilinder groot ten opzichte van λ_p, dan kunnen we het oppervlak van de cilinder in goede benadering als vlak beschouwen. Voor de vroeger ingevoerde eenvoudige configuratie ($\mathbf{H}$ en $\mathbf{J}$ evenwijdig aan het vlakke oppervlak van de geleider en onderling loodrecht) leidt (7) tot:

$$H - H_a = (H - H_a)_0 \exp(-z/\lambda_p), \quad \ldots \quad (8a)$$

$$J - J_a = (J - J_a)_0 \exp(-z/\lambda_p). \quad \ldots \quad (8b)$$

De index 0 slaat op de waarden aan het oppervlak. De stroom- en veldveranderingen dringen dus in tot een diepte λ_p.

Becker, Heller en Sauter wijzen erop dat men dit resultaat ook verkrijgt als men voor een gewone geleider de limiet neemt voor $\sigma \to \infty$, waarbij men vanaf het begin rekening houdt met de traagheid van de elektronen. Verkort weergegeven, is hun redenering als volgt. In de theorie van Drude wordt de traagheid van de elektronen in rekening gebracht. Op grond van de daar gevonden vergelijkingen (II, 18, 19) kan men een complex frequentie-afhankelijk geleidingsvermogen invoeren:

$$\sigma^* = \sigma/(1 + j\omega\tau) = n_e e^2\tau/m(1 + j\omega\tau).$$

De limiet hiervan voor $\sigma \to \infty$ (dus voor $\tau \to \infty$) is:

$$\sigma^* = n_e e^2/j\omega m.$$

In het klassieke gebied geldt (zie II, 27) voor de complexe skindikte: $\delta^2 = j/\omega\mu\sigma$. Substitueert men hierin voor σ de gevonden σ^* dan vindt men:

$$\delta^2 = -m/\mu n_e e^2 = -\lambda_p^2,$$

ofwel:

$$\delta'' = \lambda_p,\ \delta' = 0. \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

Het skineffect is „zuiver reactief": de wisselvelden worden wel afgeschermd maar er is geen energiedissipatie.

Zoals reeds opgemerkt, is deze beschouwing in de grond identiek met de in II gegeven beschouwing over de extreme relaxatie. Gezien de complicaties van het anomale skineffect, is de stap van Becker, Heller en Sauter bij lage frequenties echter niet geoorloofd. Hierom alleen al zou men de supergeleider niet kunnen beschouwen als het limietgeval van een normale geleider voor $\tau \to \infty$.

Het Meissner-effect, de London-vergelijkingen en het tweevloeistoffenmodel

Weliswaar moest men, ook vóór 1933, als vaststaand aannemen dat het niet mogelijk is de magnetische inductie in het inwendige van een supergeleider te veranderen; maar het „invriezen" van flux, door het lichaam eerst in een magneetveld te plaatsen en daarna pas supergeleidend te maken door afkoeling, werd in het algemeen niet onmogelijk geacht. In feite wordt bij een dergelijke proef de flux echter uitgestoten; dit is het reeds genoemde Meissner-effect. Door het nauwkeurig opmeten van het magneetveld om een supergeleidend lichaam hebben Meissner en Ochsenfeld [4] dit experimenteel aangetoond. Sinds 1933 beschouwt men daarom naast het perfecte geleidingsvermogen ook het nul zijn van de inductie in het inwendige (het „perfecte diamagnetisme") als een essentiële eigenschap van een supergeleidend lichaam [11].

De theorie van F. en H. London [5] geeft een beschrijving van deze feiten. Zij stellen dat, naast de vergelijkingen van Maxwell, de volgende vergelijkingen

[9] Zie ook T. E. Faber en A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. **A 231**, 336, 1955.

[10] J. Bardeen, L. N. Cooper en J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175, 1957.

[11] Dit „perfecte diamagnetisme" heeft niets te maken met de waarde van μ in onze formules: daarin is μ steeds de permeabiliteit van het „grondrooster" (zie I, inleiding). Voor supergeleiders is in het algemeen $\mu \approx \mu_0 = 1{,}26 \times 10^{-6}$ H/m.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

in een supergeleider gelden:

$$\dot{\mathbf{J}} = \mathbf{E}/\mu\lambda_L^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

en

$$\text{rot } \mathbf{J} = -\mathbf{H}/\lambda_L^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11a)$$

of

$$\mathbf{J} = -\mathbf{A}/\mu\lambda_L^2, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11b)$$

met

$$\lambda_L^2 = m/\mu n_s e^2, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

waarin n_s de concentratie van de supergeleidende elektronen is. Verg. (10) komt geheel overeen met de acceleratievergelijking (3) voor wrijvingsloze elektronen. Verg. (11a) zou uit verg. (6) volgen als het tijdsonafhankelijke gedeelte van veld en stroom nul was. De hypothese van de gebroeders London — die overigens ook nog door enige quantummechanische speculaties werd gesteund — komt dus eigenlijk neer op het identiek gelijk aan nul stellen van de integratieconstante bij het integreren van (5). In (11b) is het magneetveld beschreven met de *vectorpotentiaal* **A**, waarvoor geldt rot **A** = **B** en div **A** = 0. Met deze vergelijkingen van London volgt nu, geheel analoog aan (7), dat

$$\Delta\mathbf{H} = \mathbf{H}/\lambda_L^2, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

waaruit weer volgt dat het veld in een supergeleider, behalve in een schil ter dikte λ_L, nagenoeg nul is. De gebroeders London zagen dus af van een poging om de supergeleiding door een limietovergang vanuit de normale geleiding te verklaren, maar postuleerden (10) en (11) als elektromagnetische relaties voor een supergeleider, die op één lijn staan met de wet van Ohm voor een normale geleider.

Het Meissner-effect houdt in dat de overgang „supergeleidend-normaal" reversibel is. *Fig. 4* stelt een *H-T*-diagram voor. Brengen we een bol van toestand A ($T > T_c$, $H = 0$) via B ($T = 0$, $H = 0$) in punt C ($T = 0$, $H_{c0} > H > 0$), dan wordt de flux buitengesloten. Verhogen we nu de temperatuur weer (→ D), dan dringt de flux binnen. In de tijd vóór de ontdekking van het Meissner-effect moest men verwachten

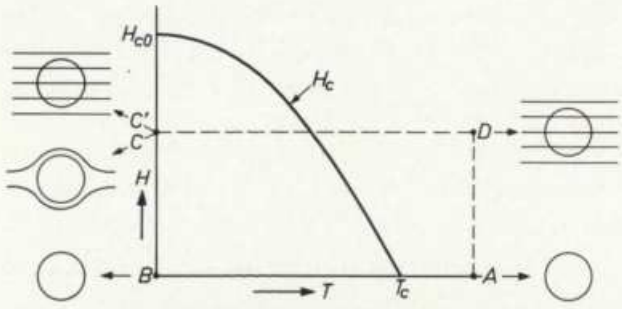


Fig. 4. Het fazediagram van een supergeleider in het *H,T*-vlak. Binnen de parabolische kromme (verg. 1) is het metaal supergeleidend. Verlaagt men vanuit D (met flux door de bol) de temperatuur tot 0 °K, dan krijgt men niet C′ (met „ingevroren flux") maar C (met uitgestoten flux). Dit is het Meissner-effect.

dat afkoeling vanuit D een supergeleidende toestand C′ met ingevroren flux teweeg zou brengen. De overgang van C naar D zou dus niet omkeerbaar zijn. Volgens het Meissner-effect wordt nu, bij afkoeling vanuit D, niet C′ gerealiseerd maar C, met andere woorden: de overgang C-D is reversibel. Dit is van groot belang omdat men hierdoor het vertrouwen kan hebben dat de reversibele thermodynamica ook op de supergeleider toepasbaar is. De supergeleiding is een nieuwe faze van het metaal, en bij elk punt van het *H-T*-diagram behoort eenduidig een welgedefinieerde toestand van de supergeleider.

Met het twee-vloeistoffenmodel van Gorter en Casimir [6] is het mogelijk de eigenschappen van de supergeleidende faze op eenvoudige wijze te beschrijven. In dit model kunnen de elektronen in tweeërlei soort toestanden verkeren: een fractie x verkeert in de „geexciteerde" of „normale" toestanden en een fractie $1 - x$ in de „gecondenseerde" of „supergeleidende" toestanden. Het is mogelijk de thermodynamische functies in afhankelijkheid van x op eenvoudige wijze zo te kiezen dat een aantal thermodynamische eigenschappen van de supergeleiding — met name de vorm van de drempelveldkromme (1) — bevredigend worden beschreven. Daarbij blijkt dan dat

$$x = \vartheta^4 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

waarin

$$\vartheta = T/T_c. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

In dit twee-vloeistoffenmodel is de concentratie van de supergeleidende elektronen $n_s = n_e(1 - x)$. In combinatie met de theorie van London geldt nu voor de indringdiepte λ_L:

$$\lambda_L^2 = m/\mu n_s e^2 = m/\mu(1-x)n_e e^2 = \lambda_p^2/(1-x). \quad (16)$$

Op grond van dit model verwachten we een temperatuurafhankelijkheid van de indringdiepte λ_L volgens:

$$\lambda_L = \lambda_p(1 - \vartheta^4)^{-1/2}. \quad \ldots \quad (17)$$

De complexe skindiepte in het GCL-model

Op basis van het hierboven beschreven model is het gemakkelijk de complexe skindiepte, die zowel indringing als absorptie beschrijft, te berekenen.

We kiezen weer de eenvoudige configuratie van II, fig. 1 (**E** en **J**//x-as, **H**//y-as, z-as ⊥ oppervlak) en stellen de velden en stromen weer evenredig met $\exp j(\omega t - z/\delta)$. We verwaarlozen de verschuivingsstroom. Relaxatie van de normale elektronen brengen we wel in rekening.

De Maxwell-vergelijkingen geven $jH/\delta = J$ en $-jE/\delta = -j\omega\mu H$. De stroom J is nu opgebouwd uit J_s, de stroom van de supergeleidende elektronen, en J_n, de stroom van de normale elektronen: $J = J_n + J_s$.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

De vergelijkingen van London voor de supergeleidende elektronen leveren $j\omega J_s = E/\mu\lambda_L^2$ en $-jJ_s/\delta = -H/\lambda_L^2$. De concentratie van de normale elektronen is $n_n = xn_e$. De normale elektronen reageren op een gegeven elektrisch veld op dezelfde wijze als in de normale geleider, alleen hun aantal is gereduceerd. Voeren we nog in λ_n als maat voor de concentratie van de normale elektronen:

$$1/\lambda_n^2 = \mu n_n e^2/m = x/\lambda_p^2, \quad \ldots \quad (18)$$

dan is:

$$J_n = \sigma_n E/(1 + j\omega\tau), \quad \ldots \quad (19)$$

met $\sigma_n = \tau/\mu\lambda_n^2 = x\tau/\mu\lambda_p^2$. Eliminatie van de velden en de stromen leidt, met gebruikmaking van (16), tot het resultaat:

$$-\frac{1}{\delta^2} = \frac{j\omega\tau x}{1 + j\omega\tau}\,\frac{1}{\lambda_p^2} + \frac{1-x}{\lambda_p^2}. \quad \ldots \quad (20)$$

De „afschermende werking" $-1/\delta^2$ is dus additief samengesteld uit twee termen: de eerste term is de $-1/\delta^2$ die men zou krijgen voor alleen normale elektronen in een concentratie xn_e (zie II,30: de eerste term in II, 30 is afkomstig van de verschuivingsstroom, die we hier verwaarlozen), de tweede term is de $-1/\delta^2$ voor alleen supergeleidende elektronen in een concentratie $(1-x)n_e$ (zie verg. 9).

Verg. (20) kan iets korter geschreven worden:

$$\lambda_p^2/\delta^2 = -1 + \frac{x}{1 + j\omega\tau}. \quad \ldots \quad (21)$$

In *fig. 5* zijn enkele krommen getekend die δ volgens verg. (21) in het complexe vlak doorloopt als $\omega\tau$ loopt van $0 \to \infty$ bij gegeven x (getrokken lijnen) en als x loopt van 1 naar 0 bij gegeven $\omega\tau$ (streeplijnen). De lijn „$x = 1$" geeft δ voor de normale geleider. Bij verhoging van ω loopt δ in de richting van de pijl. Laat men nu b.v. $\omega\tau$ constant als men P bereikt heeft, en gaat men afkoelen tot beneden de kritische temperatuur, dan loopt δ langs de kromme „$\omega\tau = \frac{1}{4}$". Laat men, in Q gekomen, nu b.v. weer de temperatuur constant, maar de frequentie dalen tot $\omega = 0$ dan komt δ langs „$x = \frac{3}{4}$" (tegen de pijl in) in R terecht: dit is „zuivere London-indringing" zonder absorptie.

Deze figuur laat duidelijk de relatie zien tussen supergeleiding en extreme relaxatie: het punt $j\lambda_p$ kunnen we bereiken zowel door $x \to 0$ (100% supergeleidende elektronen) als door $\omega\tau \to \infty$ (extreme relaxatie). In beide gevallen zijn de elektronen als geheel vrij te beschouwen.

In de benadering $\omega\tau \ll 1 - x$ (lage frequenties en temperaturen niet te dicht bij de kritische) volgt uit (21):

$$\delta'' = \lambda_L = \lambda_p(1-x)^{-1/2}, \quad \ldots \quad (22)$$

$$\delta' = \tfrac{1}{2}\omega\tau\lambda_L^3/\lambda_n^2 = \tfrac{1}{2}\omega\tau\lambda_p x(1-x)^{-3/2}. \quad \ldots \quad (23)$$

δ'' en δ' hangen alleen via x van de temperatuur af. In deze benadering is δ'' dus alleen afhankelijk van de keuze van het metaal (λ_p) en de temperatuur (x), terwijl δ' bovendien afhangt van de zuiverheid van het metaal (τ) en van de frequentie ω.

Zoals we zullen zien, worden enkele karakteristieke eigenschappen van de supergeleiding in een elektromagnetisch wisselveld wel door deze theorie beschreven, maar op een aantal belangrijke punten is er een groot verschil.

Het is nu mogelijk op een betrekkelijk eenvoudige wijze twee amendementen op deze theorie aan te brengen, die ons iets dichter bij een correcte beschrijving van de supergeleiding in een elektromagnetisch wisselveld zullen brengen.

Laten we, met het oog op deze amendementen, ons de fysische achtergrond van de formules (22) en (23) nog eens duidelijk voor ogen stellen. De indringdiepte in de supergeleider, die in verschillende theorieën nog verschillende waarden kan hebben, noemen we steeds λ_s. Formule (22) behoeft nu nauwelijk nader commentaar: in de aangegeven benadering is $\delta' \ll \delta''$ en in dat geval stelt δ'' de indringdiepte voor: $\lambda_s = \delta''$; in

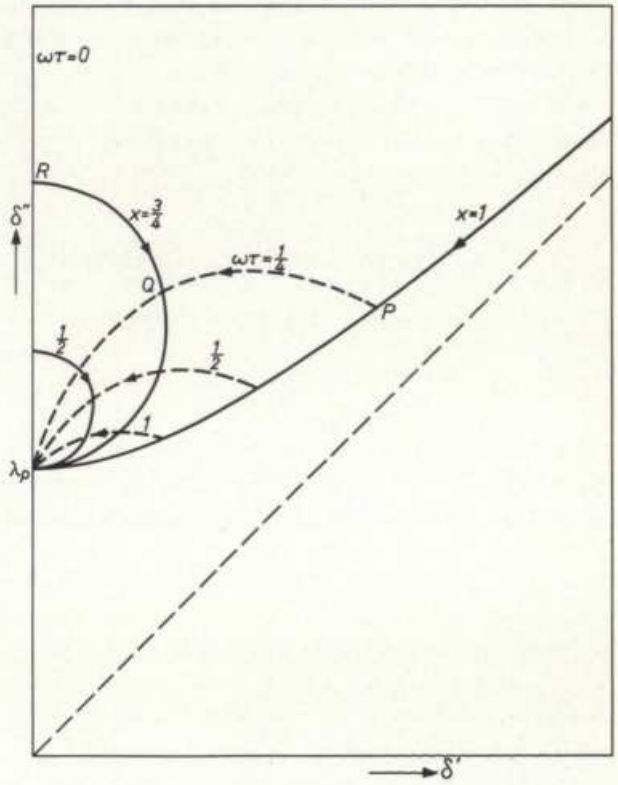


Fig. 5. De complexe skindiepte δ voor het tweevloeistoffenmodel volgens (21). Deze volgt uit de Maxwell-vergelijkingen met de vergelijkingen van London (10, 11) voor de superstroom en de vergelijking van Drude (19) voor de normale stroom. δ doorloopt de getrokken krommen als ω loopt van 0 naar ∞ bij één waarde van x (dus bij een bepaalde temperatuur). De gestreepte krommen worden doorlopen als de temperatuur loopt van T_c naar 0 (dus x van 1 naar 0) bij één waarde van $\omega\tau$ (dus bij een gegeven frequentie). De verschuivingsstroom is verwaarloosd.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

(22) komt tot uitdrukking dat λ_s niet van de frequentie afhangt en gelijk is aan λ_L, de reeds eerder gevonden indringdiepte bij $\omega = 0$. Wat (23) betreft: uit de volgende beschouwing moge blijken dat speciaal het eerste gedeelte een vrij algemene betekenis heeft. δ' is een maat voor de energie geabsorbeerd door de normale elelektronen in de indringlaag. De concentratie van de velden en de stromen in een laag ter dikte λ_s wordt geheel veroorzaakt door de supergeleidende elektronen. Deze vormen vrijwel geheel de stroom die volgens de eerste wet van Maxwell aanwezig moet zijn bij een plaatsafhankelijk magneetveld. Volgens de tweede wet van Maxwell induceert nu het magneetveld een elektrisch veld in deze laag: $E/\lambda_s = j\mu\omega H$: de verandering van E met de plaats, E/λ_s, is evenredig met de verandering van B in de tijd, ωB, en er is 90° fazeverschil. Dit elektrische veld veroorzaakt een stroom van de normale elektronen: $J_n = \sigma_n E$ (met $\sigma_n = \tau/\mu\lambda_n^2$) en verricht arbeid hierop. De geleverde energie per seconde en per m³ is gemiddeld over de tijd $\overline{J_n E} = \frac{1}{2}\sigma_n E^2$. Door integreren over de laag λ_s vindt men het vermogen per m² van het oppervlak: $\frac{1}{4}\sigma_n\lambda_s E_0^2 = \frac{1}{4}\sigma_n\lambda_s^3\mu^2\omega^2 H_0^2$, waarin E_0 en H_0 de amplitudes van de velden aan het oppervlak zijn. Dit vermogen is dus evenredig met de concentratie van de normale elektronen $(1/\lambda_n^2)$ en met τ, de tijd gedurende welke de elektronen gemiddeld ononderbroken onder de invloed van het elektrische veld staan. Met $\lambda_s = \lambda_L$ volgt de uitdrukking (23) voor δ' nu onmiddellijk door te stellen (zie II, 14 en 12):

geabsorbeerd vermogen =
= absorptiefactor × invallend vermogen:

$$\frac{1}{4}\sigma_n\lambda_s^3\mu^2\omega^2 H_0^2 = (4\omega\mu\delta'/Z_0) \times \frac{1}{8}Z_0 H_0^2,$$

zodat:

$$\delta' = \frac{1}{2}\omega\tau\lambda_s^3/\lambda_n^2. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

(Het invallend vermogen is $\frac{1}{2}Z_0 H_i^2$, waarin H_i de amplitude is van het magneetveld van de invallende golf; $H_0 = 2H_i$, omdat de magneetvelden van invallende en gereflecteerde golf aan het oppervlak in faze zijn; $Z_0 = \sqrt{(\mu_0/\varepsilon_0)}$ is de impedantie van het vacuüm.)

Op grond van deze afleiding kunnen we aan (24) een wat ruimere interpretatie geven: hierin is nu τ de tijd gedurende welke het veld gemiddeld ononderbroken op een normaal elektron inwerkt, λ_s de dikte van de indringlaag en λ_n een indicator van het aantal normale elektronen (volgens 18).

Het eerste amendement komt nu tot stand door de niet-lokale theorie van de supergeleiding van Pippard, die parallel loopt met het anomale skineffect in normale geleiders. Deze theorie resulteert in een andere dan de London-waarde λ_L voor de dikte λ_s van de indringlaag (zoals de theorie van het anomale skineffect resulteert in een skindikte afwijkend van de klassieke).

Met het tweede amendement houden we rekening met het feit dat in het algemeen de vrije weglengte van de normale elektronen groter is dan de indringdiepte. Dit kunnen we doen door voor τ niet in te vullen de tijd tussen twee botsingen, maar de tijd nodig voor het doorlopen van de indringlaag. In formule (24) moeten we dus zowel voor τ als voor λ_s een nieuwe waarde substitueren.

We zullen, na een korte bespreking van de methodes voor het meten van de indringdiepte en van de oppervlakweerstand, de meetresultaten vergelijken met de voorspellingen van de theorie voor en na amendering.

Het meten van de indringdiepte

In principe kan men de indringdiepte λ_s bepalen door in een gegeven opstelling met een gegeven uitwendig veld het verschil te bepalen tussen de werkelijk optredende flux en de flux die men zou verwachten als er geen indringing was. Deze laatste zou men uit de geometrie van de opstelling moeten berekenen. Het is duidelijk dat dit voor kleine indringdiepten bijzonder moeilijk is: een bepaling van λ_s op deze directe wijze is dan ook niet gelukt. Het meten van kleine *veranderingen* in de flux ligt echter veel meer in de mogelijkheden, en als λ_s op een of andere wijze beïnvloedbaar is, dan kan men op deze wijze iets over λ_s te weten komen. Hier komt formule (17) ons te hulp: de indringdiepte is beïnvloedbaar door de temperatuur. De bepalingen van λ_s komen dan ook alle hierop neer: men constateert dat een grootheid (in het algemeen de flux) die, uit de aard van de opstelling, een lineaire functie van λ_s moet zijn, een lineaire functie van $(1 - \vartheta^4)^{-1/2}$ is, en identificeert, na omrekening op λ_s, de coëfficiënt van $(1 - \vartheta^4)^{-1/2}$ met λ_0, de indringdiepte bij $\vartheta = 0$.

1) Daar de indringing een oppervlakte-effect is, moet men het oppervlak relatief groot maken. Zo heeft Shoenberg [12] de magnetische susceptibiliteit gemeten van suspensies van kwik, waarin het kwik dus als een groot aantal kleine bolletjes (10 à 100 nm diameter) aanwezig is. Variaties op dit thema zijn: susceptibiliteitsmetingen aan capillaire kwikdraden [13] en aan dunne lagen [14]. Weliswaar toonden deze metingen de indringing kwalitatief duidelijk aan, maar alleen de laatste heeft betrouwbare kwantitatieve resultaten geleverd.

2) De methode van Casimir [15] kan men beschouwen als een methode om de flux *buiten* het lichaam relatief zo klein mogelijk te maken. Bij deze methode meet men (bij lage frequenties) de wederkerige inductie tussen twee spoelen waarvan de primaire zo nauw mogelijk gewonden is op het cilindervormige supergeleidende lichaam; de secundaire spoel is weer om de pri-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

maire gewonden. De coëfficiënt van wederkerige inductie M is evenredig met de oppervlakte van de doorsnede die ter beschikking van de flux door de primaire spoel staat; dus (in de supergeleidende toestand van de cilinder) evenredig met $D + \lambda_s$, waarin D de dikte van de spleet is tussen cilinder en spoel. De nauwkeurigheid waarmee men variaties in λ_s kan meten hangt dus af van λ_s/D en van de nauwkeurigheid van de meting van M. Een voordeel van de methode is dat men aan welgedefinieerde macroscopische lichamen kan meten. De methode is met enkele verfijningen met succes toegepast door Laurmann en Shoenberg [16]. Een variatie hierop is het meten van veranderingen in de eigenfrequentie van een LC-kring waarvan de L gevormd wordt door een spoel gewonden op een supergeleidende cilinder [17].

3) Het meten van veranderingen in de eigenfrequentie is door Pippard [18] toegepast op supergeleidende resonatoren bij hoge frequenties. In een microgolftrilholte zal, ten gevolge van de veldindringing in de wand, de eigenfrequentie altijd iets lager zijn dan uit de afmetingen zou volgen als er geen indringing was. Bij variaties van de complexe skindiepte δ zijn de variaties van de eigenfrequentie evenredig met δ''. Men kan nu δ variëren, niet alleen via de temperatuur, maar ook — bij een gegeven $T < T_c$ — met een magneetveld dat de supergeleidende toestand verstoort; δ'' springt dan van de indringdiepte in de supergeleider λ_s naar de waarde δ_n'' van het normale metaal. Men meet, via de sprong in de eigenfrequentie, deze sprong $\Delta\delta''$ bij verschillende temperaturen. De optredende variaties in $\Delta\delta''$ moeten geheel aan λ_s toegeschreven worden, omdat men δ_n'' in dit temperatuurgebied onafhankelijk van de temperatuur kan stellen. Uit de helling $\Delta\delta''$ als functie van $(1 - \theta^4)^{-1/2}$ volgt dan weer λ_0. Een bijkomend resultaat van deze meting is de bepaling van δ_n'': deze is namelijk de som van λ_0 en de gemeten sprong bij 0 °K (zie *fig. 6*). Op deze wijze heeft Pippard verg. (II, 41), $\delta_n'' = \delta_n'/\sqrt{3}$, voor het extreem anomale gebied experimenteel kunnen verifiëren (waarbij δ_n' uit absorptiemetingen verkregen was, zie II).

Het resultaat van de metingen die tot dusverre gedaan zijn, kunnen we als volgt samenvatten:

1) Formule (17) geeft een goede beschrijving van de temperatuurafhankelijkheid.

2) De gevonden waarden voor de indringdiepte bij 0 °K, λ_0, liggen inderdaad in de buurt van de theoretisch te verwachten waarde λ_p; zij zijn echter systematisch een factor van ruwweg 2 à 5 te groot. *Tabel I* [19] geeft een aantal meetresultaten voor λ_0; ter vergelijking herinneren we aan de λ_p voor het s andaardmetaal dat we in II ingevoerd hebben (zie II, tabel I): $\lambda_p = 22$ nm.

Al	50
Cd	130
Hg	38-45
In	64
Pb	39
Sn	51 / 47-60
Tl	92

Tabel I. Experimentele waarden (in nm) voor λ_0, de indringdiepte bij $T = 0$, in enkele supergeleiders. De variatie in waarden bij Hg en Sn is een anisotropie-effect. De tabel is ontleend aan Lynton [19].

3) Ten slotte noemen we het reeds eerder aangestipte resultaat van Pippard — dat voor het vervolg van groot belang is — : wordt de vrije weglengte l erg klein, dan wordt λ_s hiervan afhankelijk [7]. Dit is in strijd met de theorie van London: daarin is $\lambda_s = \lambda_L$ een grootheid die de „gevoelige parameter" l niet bevat (zie verg. 12).

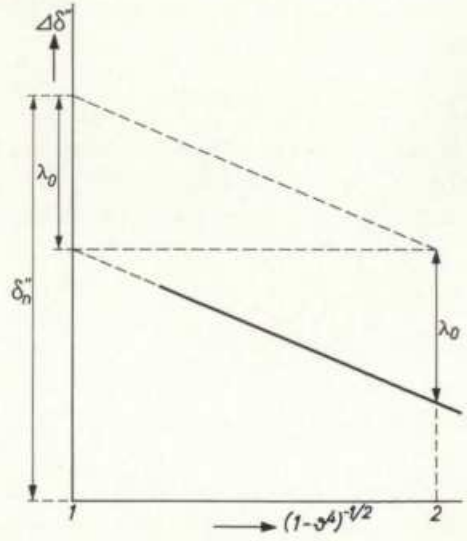


Fig. 6. De getrokken rechte is $\Delta\delta''(T) = \delta_n'' - \lambda_s(T)$, de sprong in δ'' als men de supergeleidende toestand met een magneetveld verstoort, als functie van $(1 - \theta^4)^{-1/2}$. Deze bepaalt men experimenteel via de sprong in de eigenfrequentie van een trilholte. Uit de helling volgt λ_0. Bovendien vindt men δ_n'' uit $\Delta\delta''$ bij $\theta = 0$ en λ_0 met $\delta_n'' = \Delta\delta''(T = 0) + \lambda_0$.

Metingen van de oppervlakweerstand

Voor het meten van de oppervlakweerstand worden in hoofdzaak twee methodes gebruikt: de calorische methode en de bandbreedtebepaling van trilholten. De oppervlakweerstand is evenredig met de vermogensabsorptie (II, 14). Bij de calorische methodes meet men het geabsorbeerde vermogen direct als per secon-

[12] D. Shoenberg, Proc. Roy. Soc. A **175**, 49, 1940.
[13] M. Désirant en D. Shoenberg, Proc. Phys. Soc. **60**, 413, 1948.
[14] J. M. Lock, Proc. Roy. Soc. A **208**, 391, 1951.
[15] H. B. G. Casimir, Physica **7**, 887, 1940.
[16] E. Laurmann en D. Shoenberg, Proc. Roy. Soc. A **198**, 560, 1949.
[17] W. L. McLean, Proc. VIIth Int. Conf. Low Temp. Phys., Toronto 1960, blz. 330; Univ. of Toronto Press, 1961.
[18] A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. A **191**, 399, 1947.
[19] E. A. Lynton, Superconductivity, Methuen, Londen 1962, blz. 37.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

de ontwikkelde warmte: deze warmte komt tot uiting in een temperatuurverschil over een bekend „warmtelek" tussen het supergeleidende materiaal en het heliumbad. Bij de tweede methode maakt men gebruik van de evenredigheid die (na correctie voor koppelgateffecten) bestaat tussen de breedte van het resonantiegebied van de trilholte en het in de wand geabsorbeerde vermogen.

Bij de discussie van de resultaten bij niet te hoge frequenties tracht men gewoonlijk de gemeten oppervlakweerstand te schrijven als een constante plus het produkt van een functie van de temperatuur alleen met een functie van de frequentie alleen:

$$R = R_n A(\omega)\Phi(\vartheta) + R_0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

(Dat dit bij hoge frequenties niet gaat, is b.v. evident in de resultaten van fig. 9.) In (25) is R de gemeten oppervlakweerstand bij een gekozen $\vartheta < 1$, en R_n de oppervlakweerstand van het normale metaal juist boven de kritische temperatuur. $\Phi(\vartheta)$ is een functie van ϑ die 0 is voor $\vartheta = 0$. R_0 is een „restwaarde" van R die sterk afhankelijk is van de kwaliteit van het oppervlak en waarvan men gewoonlijk aanneemt dat hij voor een „ideaal oppervlak" nul is. Corrigeert men hiervoor (door extrapolatie van de meetresultaten naar $\vartheta = 0$), dan is de oppervlakweerstandsverhouding $q = R/R_n = \delta'/\delta_n'$:

$$q = A(\omega)\Phi(\vartheta). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

In het GCL-model in zijn eenvoudigste vorm is δ' gegeven door (23) en δ_n' door (II,15,26) ($\delta_n' = \lambda_p/\sqrt{2\omega\tau}$), zodat men voor de oppervlakweerstandsverhouding vindt:

$$q = \delta'/\delta_n' = 2^{-1/2}(\omega\tau)^{3/2}\vartheta^4(1-\vartheta^4)^{-3/2}. \quad (27)$$

a) Temperatuurafhankelijkheid

Pippard heeft voor het gebied van lage temperatuur de empirische uitdrukking voor $\Phi(\vartheta)$:

$$\Phi_P(\vartheta) = \vartheta^4(1-\vartheta^2)(1-\vartheta^4)^{-2} \quad . \quad . \quad (28)$$

voorgesteld, en de meeste onderzoekers vinden in het temperatuurgebied $\vartheta < 0{,}8$ (dus $x < 0{,}4$ en $\Phi(\vartheta) < 0{,}4$) inderdaad dat de experimentele waarden van q tegen $\Phi_P(\vartheta)$ uitgezet ongeveer op een rechte liggen. De helling van deze lijn geeft dan $A(\omega)$.

Volgens het GCL-model is de temperatuurafhankelijkheid gegeven door (zie 27):

$$\Phi_1(\vartheta) = \vartheta^4(1-\vartheta^4)^{-3/2}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

In *fig. 7* zijn $\Phi_P(\vartheta)$ en $\Phi_1(\vartheta)$ uitgezet tegen ϑ. Kwalitatief hebben beide krommen wel hetzelfde verloop. Laat men de krommen voor lage waarden van ϑ samenvallen (beide zijn dan $\sim \vartheta^4$) dan is er bij $\vartheta = 0{,}8$ een discrepantie van ongeveer een factor 2.

b) Frequentie-afhankelijkheid

In *fig. 8* zijn de waarden van $A(\omega)$ die door een aantal onderzoekers zijn gevonden, dan wel uit hun resultaten kunnen worden afgeleid met de beschreven methode (of, in sommige gevallen, door een enigszins geforceerd gebruik van (26), zie onderschrift), uitgezet tegen $h\omega/kT_c$, voor verschillende materialen. Merkwaardig is dat alle punten min of meer op één kromme terecht komen. Dit in tegenspraak met (27), waar we ten gevolge van de aanwezigheid van τ in de formule een grote spreiding zouden verwachten.

Verschillen in de voorspelling van de frequentieafhankelijkheid van q ontstaan door verschillen in δ_n' en niet door die in δ'. Zowel in het GCL-model als na de nog te bespreken amendering daarop vindt men nl. dat δ' evenredig is met ω. Voor δ_n' kan men echter kiezen tussen de klassieke limiet ($\delta_n' = \lambda_p/\sqrt{2\omega\tau}$) en de extreem anomale limiet ($\delta_n' = (\lambda_p^2 v/4b\omega)^{1/3}$, vgl. II, 40, 41). In het eerste geval is $q \sim \omega^{3/2}$ (als in 27), in het tweede geval is $q \sim \omega^{4/3}$. Bij niet al te „vuile" supergeleiders is meestal $l \gg \delta_n$, zodat we in het algemeen met het tweede geval te maken hebben. In fig. 8 lijkt in het laagfrequente gebied de helling 4/3 inderdaad iets beter bij de meetpunten te passen dan de helling 3/2, hoewel het verschil gering is.

Bij hogere frequenties treedt er eerst een afvlakking van de curve op, en vervolgens een scherpe stijging.

c) Energiesprong

De plotseling intredende snelle stijging van $A(\omega)$ bij $h\omega/kT_c \approx 3$ is te wijten aan een proces dat nog in het

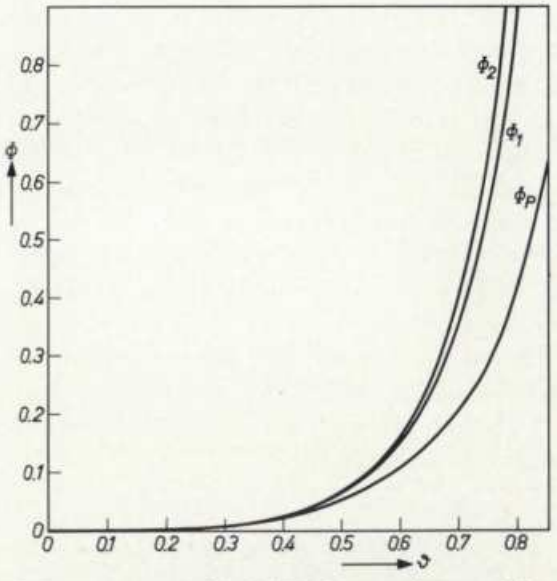


Fig. 7. De temperatuurafhankelijkheid van de oppervlakweerstandsverhouding q volgens de London-theorie (Φ_1, verg.29), de geamendeerde theorie (Φ_2, verg. 39) en de empirische formule (28) van Pippard (Φ_P). De functies zijn op een willekeurige factor na bepaald, en men kan ze dus bij één gekozen temperatuur tot dekking brengen. Bij de gebruikte keuze is $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_P = \vartheta^4$ voor $\vartheta \to 0$.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

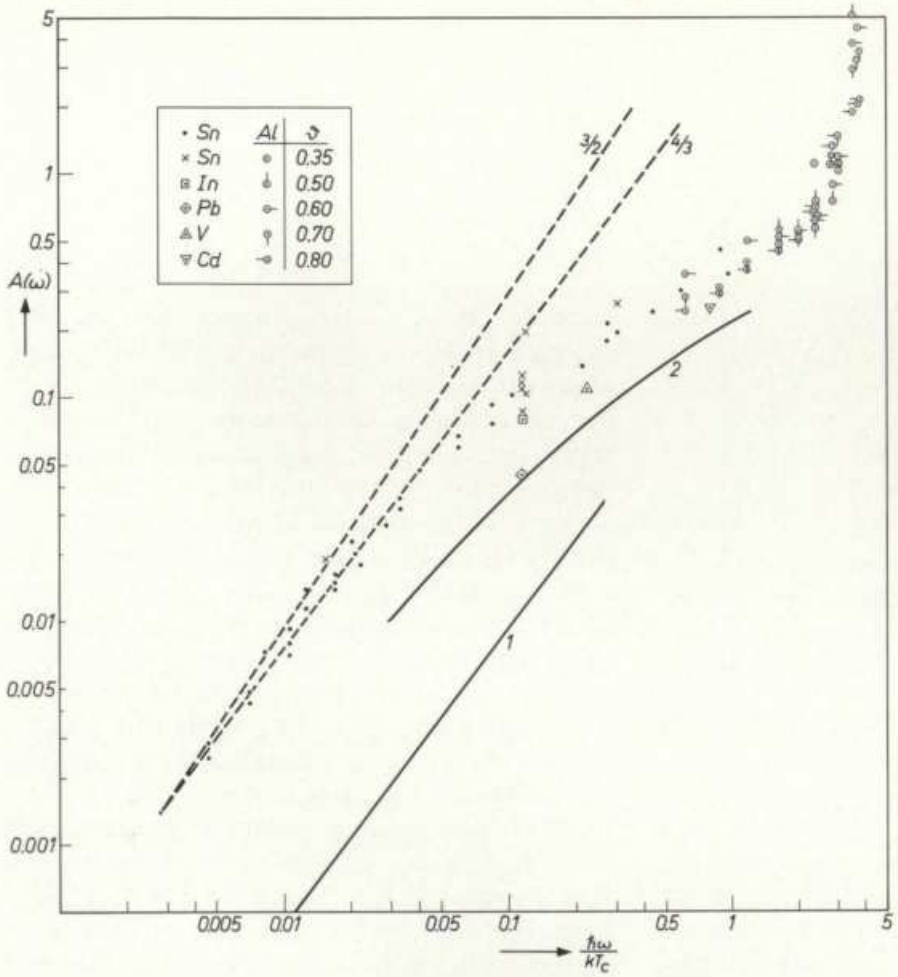


Fig. 8. De frequentie-afhankelijke factor $A(\omega)$ in de oppervlakweerstandsverhouding q, als functie van $\hbar\omega/kT_c$, voor Sn (kruisjes [20], stippen [21]), In [20], Pb [20], V [22], Cd [23] en Al [24]. Voor zover men een rechte lijn krijgt als men de gemeten q als functie van $\Phi_P(\vartheta)$, verg. (28), uitzet, is $A(\omega)$ de helling hiervan. De uitgezette waarden van A zijn hetzij door de geciteerde auteurs direct vermeld, hetzij uit hun resultaten op deze wijze afgeleid. Alleen de resultaten van Biondi en Garfunkel [24] (zie fig. 9) zijn iets anders verwerkt. Daarop is (26) kennelijk niet meer toepasbaar. We hebben uit deze resultaten toch waarden voor $A(\omega)$ afgeleid (voor $\vartheta \leqslant 0{,}8$) door te stellen $A = q/\Phi_P(\vartheta)$. Het falen van (26) wordt weerspiegeld in een systematische spreiding van de op deze wijze voor Al verkregen punten. Desondanks geven deze punten zowel enigszins een aansluiting op de overige punten, als ook een beeld van de sterke stijging van q bij de energiespleet.

De rechte *1* is het verband tussen $A(\omega)$ en $\hbar\omega/kT_c$ volgens (40), de ruw geamendeerde London-theorie. De kromme *2* is het verband volgens de BCS-theorie in de extreem niet-lokale limiet voor tin (Miller [29]). Door de punten bij lage frequenties is een lijn getrokken met helling 3/2 en een met 4/3.

geheel niet ter sprake is gekomen, namelijk een quantumproces. Zeer schematiserend kunnen we zeggen dat er een energie, 2Δ, nodig is om de elektronen van de supergeleidende in de normale toestand te brengen. Deze energiesprong is bij het absolute nulpunt ongeveer $3{,}5\,kT_c$ (de BCS-theorie voorspelt $3{,}52\,kT_c$) en gaat naar 0 als T naar T_c gaat. Wordt nu de frequentie zo hoog dat $\hbar\omega \geqslant 2\Delta$, dan wordt de absorptie plotseling groter: quanta $\hbar\omega$ die de supergeleidende elektronen naar de normale toestand stoten, worden geabsorbeerd.

Dit gedrag wordt fraai geïllustreerd door de metingen van Biondi en Garfunkel [24] aan aluminium (*fig. 9*). Hierin is weer q uitgezet tegen $\hbar\omega/kT_c$ (nu op lineaire schaal) voor verschillende ϑ. De knik waarbij de quantumenergie de energiesprong bereikt, komt voor hogere temperaturen bij lagere frequenties te liggen. In *fig. 10* is de aldus experimenteel gevonden energiesprong samen met de door de BCS-theorie voorspelde

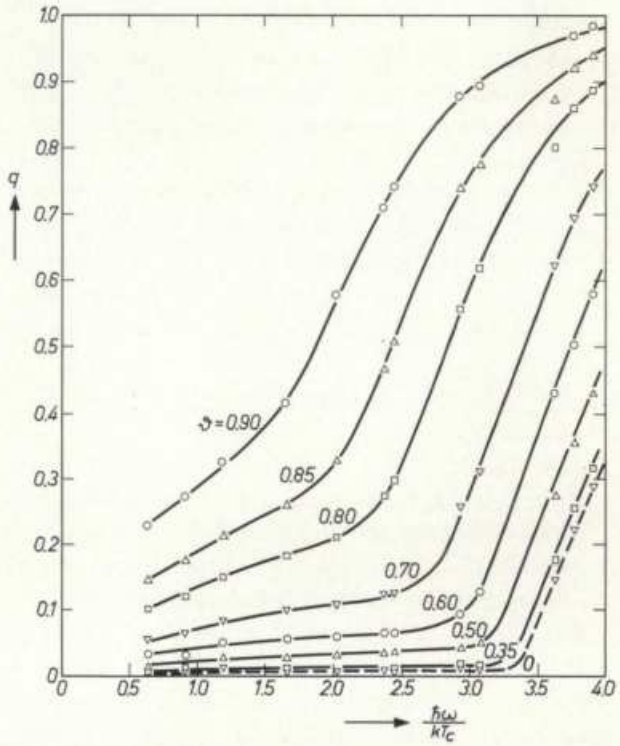


Fig. 9. De oppervlakweerstandsverhouding q als functie van $\hbar\omega/kT_c$ bij verschillende temperaturen voor aluminium volgens Biondi en Garfunkel [24]. Elke kromme vertoont een knik, die bij de laagste temperaturen het scherpst is. De knik wordt geïnterpreteerd als het punt waar $\hbar\omega$ gelijk wordt aan de energiespleet.

[20] C. J. Grebenkemper en J. P. Hagen, Phys. Rev. **86**, 673, 1952 (inclusief enkele door deze auteurs vermelde resultaten van Pippard).
[21] R. Kaplan, A. H. Nethercot Jr. en H. A. Boorse, Phys. Rev. **116**, 270, 1959 (inclusief de door deze auteurs vermelde resultaten van M. D. Sturge).
[22] C. J. Grebenkemper, Phys. Rev. **96**, 316, 1954.
[23] M. S. Khaikin, Sov. Phys. JETP **7**, 961, 1958.
[24] M. A. Biondi en M. P. Garfunkel, Phys. Rev. **116**, 853, 1959.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

energiesprong uitgezet als functie van ϑ. De punten voor aluminium in fig. 8 zijn uit deze resultaten voor $\vartheta \leqslant 0{,}8$ afgeleid.

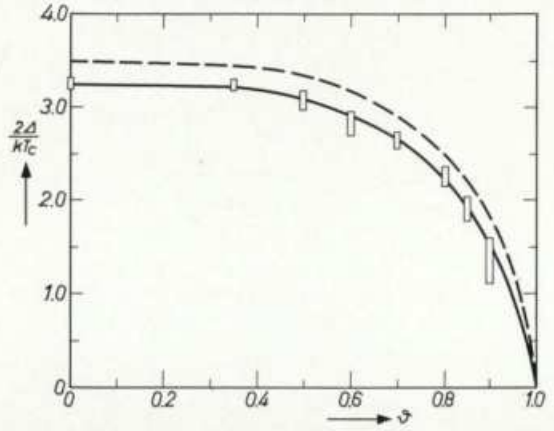


Fig. 10. De energiespleet 2Δ (uitgedrukt in kT_c) als functie van de temperatuur voor aluminium volgens Biondi en Garfunkel [24]. De punten zijn door deze auteurs afgeleid uit de in fig. 9 getoonde resultaten. De gestreepte curve is het resultaat van de BCS-theorie.

De experimentele resultaten en het GCL-model

Bij de meetresultaten hebben we steeds terloops al een vergelijking gemaakt met het GCL-model. We vatten deze vergelijking hier in enkele punten samen.

1) De temperatuurafhankelijkheid van de indringdiepte λ_s wordt goed voorspeld (verg. 17).
2) De grootte-orde van de indringdiepte voor $T = 0$ °K, λ_0, wordt goed voorspeld, maar de theoretische waarde is systematisch een factor 2 à 5 te klein.
3) Het experimentele resultaat dat λ_s van de vrije weglengte l afhangt, is in strijd met de theorie.
4) De temperatuurafhankelijkheid van de oppervlakweerstandsverhouding q wordt kwalitatief voorspeld, kwantitatief zijn er verschillen van een factor 2 (fig. 7).
5) De frequentie-afhankelijkheid van q wordt voor lage frequenties goed voorspeld.
6) De meetresultaten wijzen erop dat de frequentie-afhankelijke factor in q, $A(\omega)$, als functie van $\hbar\omega/kT_c$ niet erg gevoelig is voor de „gevoelige parameter" (l of τ) en voor de keuze van het metaal. Dit stemt niet met de theorie overeen.

Punt 3 heeft een van de belangrijke motieven gevormd voor het opstellen van de niet-lokale theorie. In het volgende hoofdstuk geven we een schets van deze theorie. Het zal dan blijken dat hiermee niet alleen punt 3 wordt opgehelderd, maar ook de discrepantie van punt 2 wordt verminderd.

Daarna zullen we de twee genoemde amendementen (een nieuwe waarde voor λ_s en een nieuwe waarde voor τ) op formule (24) toepassen, en daarmee een vingerwijzing vinden voor de oorzaak van het merkwaardige resultaat genoemd als punt 6.

De niet-lokale theorie

In de vergelijking van London (11b),

$$\mathbf{J} = (-1/\mu\lambda_L^2)\mathbf{A}, \quad \ldots\ldots \quad (30)$$

wordt de coëfficiënt $-1/\mu\lambda_L^2$ bepaald door het aantal supergeleidende elektronen n_s. London heeft aangetoond dat men deze vergelijking zou kunnen afleiden door te veronderstellen dat de supergeleidende elektronen zich in een zeer bepaalde toestand („de quantumtoestand $p = 0$") bevinden waarin zij blijven ook als men een magneetveld aanzet. Dit kan men vrij vertalen door te zeggen dat de „ordeparameter" n_s een rigide grootheid is die niet van het veld afhangt, en die in een supergeleider van een bepaalde temperatuur overal dezelfde waarde heeft, ook in de rand waar het veld enigszins in doordringt. Later is men door een aantal waarnemingen en overwegingen ertoe gekomen te veronderstellen dat deze rigiditeit niet volledig is: weliswaar bestaat er zoiets als een „coherentielengte" waarbinnen de ordeparameter vrijwel niet kan variëren, maar voor grotere afstanden zijn variaties mogelijk. De resterende rigiditeit brengt met zich mee dat de toestand in één punt van invloed is op de toestand in een ander punt op een afstand kleiner dan de coherentielengte. Dergelijke overwegingen hebben Pippard ertoe geleid te veronderstellen dat de stroom in een gegeven punt niet alleen bepaald wordt door de vectorpotentiaal in dat punt maar ook door de vectorpotentiaal in een omgeving van de orde van de coherentielengte, met andere woorden: er bestaat een niet-lokale relatie tussen stroom en vectorpotentiaal, analoog aan de niet-lokale relatie die er bestaat tussen stroom en elektrisch veld in de theorie van het anomale skineffect (zie II).

De analogie met het anomale skineffect is zeer sterk bij het reeds vermelde experimentele resultaat van Pippard [7]: Als in een supergeleider de vrije weglengte l van de elektronen steeds kleiner wordt (doordat men de verontreinigingsgraad steeds groter maakt), dan blijft de indringdiepte eerst gelijk; maar als l gelijk aan of kleiner dan λ_s wordt, neemt λ_s toe. Dit laatste is in strijd met de London-theorie: daarin is de indringdiepte volgens (12) onafhankelijk van de „gevoelige parameter" l. Het gedrag loopt echter geheel parallel met het skineffect bij normale geleiders: ook daar is de skindikte δ onafhankelijk van l voor grote l (extreem anomale gebied), terwijl δ toeneemt bij afnemende l als $l \ll \delta$ is (klassiek gebied).

In analogie met het skineffect stelde Pippard nu voor, de London-vergelijking te vervangen door de volgende

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

niet-lokale relatie:

$$\mathbf{J} = \frac{c_0}{\mu\lambda_L^2} \int \frac{\mathbf{r}\,(\mathbf{A}\cdot\mathbf{r})\exp(-r/\xi)}{r^4}\,dV. \quad . \quad (31)$$

De grootheid ξ, die hier een soortgelijke rol speelt als l bij het skineffect, is de bovenbedoelde „coherentielengte", een maat voor de afstand waarover de stroom de vectorpotentiaal nog voelt. De coherentie wordt gestoord door verontreinigingen: voor kleine l wordt ξ ook klein. De coëfficiënt vóór de integraal is evenredig met het aantal supergeleidende elektronen ($1/\lambda_L^2$) en onafhankelijk van ξ (in analogie met de coëfficiënt $3\sigma/4\pi l$ bij het skineffect). c_0 is dus onafhankelijk van ξ.

In de *lokale limiet* ($\xi \ll \lambda_s$) kan **A** als onafhankelijk van de plaats worden beschouwd. De integratie kan dan gemakkelijk worden uitgevoerd en het resultaat is: $\mathbf{J} = (4\pi/3)\xi\,(c_0/\mu\lambda_L^2)\mathbf{A}$. Een vergelijking met (30) leert dat c_0 de dimensie van een omgekeerde lengte heeft. Stellen we $c_0 = -3/4\pi\xi_0$, dan vinden we de *lokale relatie*:

$$\mathbf{J} = -\frac{\xi}{\xi_0}\,\frac{1}{\mu\lambda_L^2}\,\mathbf{A}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

waaruit op de bekende wijze voor de indringdiepte λ_s *in de lokale limiet* volgt:

$$\lambda_s^2 = (\xi_0/\xi)\lambda_L^2. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

De lengte ξ_0 is (evenals c_0) onafhankelijk van het aantal supergeleidende elektronen en van de verontreinigingsgraad. Met andere woorden: ξ_0 is een karakteristieke lengte van de schone supergeleider bij $T = 0$. Het ligt nu voor de hand te veronderstellen — en dit wordt door andere overwegingen en resultaten gerechtvaardigd — dat ook in een schone supergeleider de coherentie zich niet oneindig ver uitstrekt, en de lengte ξ_0 hiermee in verband te brengen. Inderdaad wordt in de meer uitvoerige theorie ξ_0, zoals deze hierboven is ingevoerd, de *coherentielengte* van de schone supergeleider. (Het zou onjuist zijn uit (33) de conclusie te trekken dat voor een schone supergeleider, waarin $\xi = \xi_0$ is, de indringdiepte λ_L is, en wel omdat voor een schone supergeleider, zoals we aanstonds zullen zien, de relatie tussen **J** en **A** in het algemeen niet lokaal is.)

De coherentielengte kan men opvatten als een maat voor de uitgestrektheid van de golffuncties van de supergeleidende elektronen. Dan kan men ξ_0 met behulp van de onzekerheidsrelaties in verband brengen met de energiesprong $2\Delta(0)$. Alleen de elektronen met een energie in een bandje van omstreeks $2\Delta(0)$ om de Fermienergie spelen een rol. De speling in de impuls is dan ook beperkt tot een interval Δp dat ongeveer $2\Delta(0)/v$ bedraagt (v = Fermi-snelheid). Volgens de onzekerheidsrelaties is de uitgebreidheid van de golffunctie dan minstens $\xi_0 = \hbar/\Delta p$, zodat: $\xi_0 = \hbar v/2\Delta(0)$. De BCS-theorie leidt tot vrijwel hetzelfde resultaat:

$$\xi_0 = \hbar v/\pi\Delta(0) = a\hbar v/kT_c \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

met $a = (2/\pi)\,kT_c/2\Delta(0) = 2/\pi \times 3{,}52 = 0{,}18$.

Hiermee kunnen we ξ_0 schatten: voor het „standaardmetaal" ($v = 1{,}4\times10^6$ m/s) met $T_c = 1{,}18°$K (aluminium) vinden we $\xi_0 \approx 1{,}6\ \mu$m.

Het gegeven argument is wat vaag, omdat we niet weten wat we precies onder de „golffuncties van de supergeleidende elektronen" moeten verstaan. In de BCS-theorie komt de supergeleiding tot stand doordat elektronen van tegengestelde impuls „paren" tot zg. „Cooper-paren", hetgeen leidt tot een verlaging van hun energie. In deze theorie is ξ_0 de gemiddelde afstand tussen de leden van een Cooper-paar.

De interpretatie van ξ_0 als de coherentielengte van de schone supergeleider brengt met zich mee dat ξ, die voor kleine l klein wordt, voor $l \gg \xi_0$ gelijk aan ξ_0 wordt. Om dit te bereiken, kan men met Pippard bijvoorbeeld stellen:

$$1/\xi = 1/\xi_0 + 1/l. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

Heeft men nu een supergeleider die *schoon* is ($l \gg \xi_0$, zodat $\xi = \xi_0$) en waarvoor tevens de *lokale limiet* geldt ($\xi \ll \lambda_s$), dan vindt men volgens (33) voor de indringdiepte:

$$\lambda_s = \lambda_L. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

De beschrijving voldoet dan geheel aan die van London: we hebben te maken met een *intrinsieke Londonsupergeleider*. De ongelijkheid $\xi \ll \lambda_s$ is dan equivalent met $\xi_0 \ll \lambda_L$. Zoals we straks nog nader zullen bespreken, komen derge ijke supergeleiders vrijwel niet voor.

Heeft men anderzijds een „*vuile*" supergeleider ($l \ll \xi_0$, dus $\xi = l$) in de *lokale limiet*, dan vindt men met (33) dat voor de indringdiepte geldt:

$$\lambda_s^2 = (\xi_0/l)\lambda_L^2. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

Uit de schatting van ξ_0 en de waarden van λ_0 in tabel I volgt dat voor vele metalen de lokale limiet *niet* geldig is, maar dat integendeel $\xi_0 \gg \lambda_s$ is. De dan te verwachten indringdiepte kunnen we als volgt schatten. De stroomdichtheid aan het oppervlak moet in de theorie van Pippard berekend worden met (31). Als **A** homogeen zou zijn, zou de integrand zich ruwweg over een diepte ξ uitstrekken, en de uitkomst zou (32) zijn. **A**, en daarmee de integrand, strekt zich echter slechts uit over de indringdiepte λ_s. De uitkomst wordt dus ongeveer gereduceerd met een factor λ_s/ξ, zodat $\mathbf{J} = -(\lambda_s/\mu\xi_0\lambda_L^2)\mathbf{A}$. Voor de indringdiepte λ_s die hieruit volgt, geldt: $\lambda_s^2 = \xi_0\lambda_L^2/\lambda_s$, ofwel $\lambda_s^3 = \xi_0\lambda_L^2$. De rigoureuze behandeling geeft in de zg. *Pippard-*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

limiet (de niet-lokale limiet, $\xi_0 \gg \lambda_L$) voor de indringdiepte λ_s (vergelijk ook II, 40):

$$\lambda_s^3 = (2/b)\xi_0\lambda_L^2. \quad \ldots\ldots \quad (38)$$

Als men de integraal zonder meer alleen over het volume van de supergeleider uitstrekt, is $b = 4\pi/\sqrt{3}$ (zoals bij het anomale skineffect met diffuse reflexie).

In *fig. 11* is (op logaritmische schalen) de indringdiepte λ_s in een schone supergeleider uitgezet als functie van ξ_0. We merken nog op dat de theoretische waarde van λ_s bij een gegeven ξ_0 altijd groter is dan de waarde die men in een van de beide limieten met deze ξ_0 berekent (zie ook tabel II).

Van de experimentele resultaten die erop wezen dat men met deze niet-lokale theorie op de goede weg was, vermelden we alleen de volgende. In de eerste plaats geeft de theorie — zoals te verwachten — een goede beschrijving van de l-afhankelijkheid van λ_s. Voor grote l moeten we (38) toepassen; λ_s is dan onafhankelijk van l. Voor kleiner wordende l gaan we meer in de richting van (37) en λ_s neemt toe met afnemende l. Ook kwantitatief vond Pippard, bij een juiste keuze voor ξ_0, een redelijke overeenstemming. In de tweede plaats is de discrepantie tussen gemeten en voorspelde indringdiepten voor schone supergeleiders aanzienlijk verminderd. Voor ons standaardmetaal met $T_c = 1{,}18$ °K vonden we $\xi_0 = 1{,}6$ μm. Dit levert bij $T = 0$ in de Pippard-limiet (38): $\lambda_s = 59$ nm, een waarde die dichter bij de gemeten waarden komt dan λ_L die bij $T = 0$ gelijk is aan $\lambda_p = 22$ nm (II, tabel I). Ter illustratie geven we in *tabel II* enkele waarden voor tin en aluminium. Met name voor aluminium is het succes sprekend.

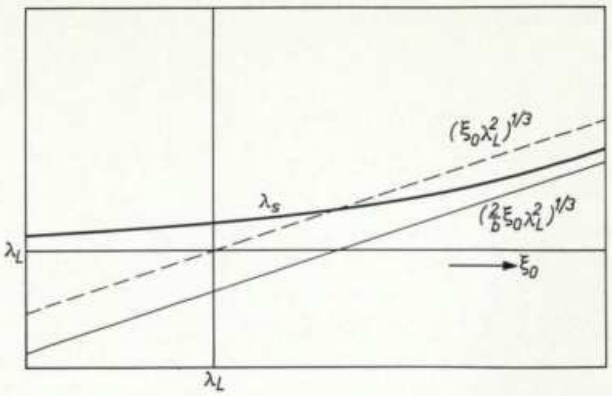


Fig. 11. De indringdiepte λ_s in een schone supergeleider als functie van de coherentielengte ξ_0 (schematisch, logaritmische schalen). Voor $\xi_0 \ll \lambda_L$ (links) nadert λ_s tot λ_L (lokale limiet; men heeft dan een „intrinsieke London-supergeleider"). Voor $\xi_0 \gg \lambda_L$ (rechts) nadert λ_s tot de Pippard-limiet, gegeven door (38). Voor een gegeven ξ_0 is λ_s altijd groter dan elk van de corresponderende limietwaarden.

Analogie met skineffect in normaal metaal; indeling van de supergeleiders

De in de inleiding geschetste gedachtengang is geschikt om de hierboven gegeven theoretische resultaten kort samen te vatten.

Een supergeleider is formeel zeer verwant met een normaal metaal in de relaxatielimiet. In een normaal metaal in de relaxatielimiet (B, E) is v/ω veel kleiner dan l en δ, en de „afschermende werking" $-1/\delta^2$ is $1/\lambda_p^2$. De afschermende werking in het klassieke gebied ($l \ll \delta, v/\omega$) kan men in absolute waarde verkrijgen door die in B te reduceren met een factor $l/(v/\omega)$. Evenzo verkrijgt men de absolute waarde van de afschermende werking in het gebied D van het anomale skin effect ($\delta \ll l, v/\omega$) door reductie met een factor $\delta/(v/\omega)$.

Tabel II. De indringdiepte in tin en aluminium experimenteel en in verschillende theoretische benaderingen naar Bardeen, Cooper en Schrieffer [10]. λ_L is de London-indringdiepte, λ_s(P) de indringdiepte in de Pippard-limiet, λ_s(th) volgens de volledige theorie, λ_s(exp) experimenteel. De λ's en de coherentielengte ξ_0 zijn uitgedrukt in nm. v is de Fermi-snelheid, T_c de kritische temperatuur.

	v	T_c	ξ_0	λ_L	λ_s(P)	λ_s(th)	λ_s(exp)
Sn	$0{,}69\times10^6$ m/s	3,73 °K	250	35	44	57	51
Al	$1{,}26\times10^6$ m/s	1,18 °K	1500	16	47	52	49

Op de consequenties die de theorie van Pippard heeft voor de temperatuurafhankelijkheid van λ_s gaan we hier niet in. We herhalen alleen dat de voorspelling (17), $\lambda_s \sim (1 - \vartheta^4)^{-1/2}$, van het GCL-model — dat men thans eigenlijk alleen als een eerste leidraad moet hanteren om de verschijnselen te rubriceren, omdat volledige beschouwingen ervoor in de plaats zijn gekomen — in het algemeen niet alleen kwalitatief maar ook kwantitatief een zeer redelijke is.

Aangezien de niet-lokale theorie van Pippard voor de supergeleider formeel parallel loopt met de theorie van het anomale skineffect, moet men de formules voor λ_s op een soortgelijke wijze kunnen verkrijgen. Afgezien van finesses als de factor $2/b$ in (38) lukt dit zonder moeite. De afschermende werking van London, $1/\lambda_L^2$, moet men verwachten voor een supergeleider die niet

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

te vuil is, en waarvoor geen niet-lokale effecten optreden, met andere woorden waarvoor geldt $\xi_0 \ll l$ en $\xi_0 \ll \lambda_s$ (de intrinsieke London-supergeleider). Voor de afschermende werking in een „vuile" supergeleider ($l \ll \xi_0, \lambda_s$) vindt men, op de aangegeven wijze, $1/\lambda_s^2 = (l/\xi_0)\,(1/\lambda_L^2)$, in overeenstemming met (37). In een supergeleider in de niet-lokale limiet ($\lambda_s \ll \xi_0, l$) vindt men $1/\lambda_s^2 = (\lambda_s/\xi_0)\,(1/\lambda_L^2)$, op de factor $2/b$ na in overeenstemming met (38).

De formules voor de supergeleider in de drie grensgevallen verkrijgt men, ook in detail, uit de corresponderende formules voor het skineffect in normaal geleidende metalen met de substituties:

$$\delta \to j\lambda_s,\ v/\omega \to j\xi_0,\ (l \to l).$$

Dat ξ_0 bij de supergeleider correspondeert met $-jv/\omega$ bij de normale geleider, kan men ook zien uit een vergelijking van de uitdrukking (31) met de overeenkomstige uitdrukking (II,39), mits men in deze laatste met de „retardatie" rekening houdt (zie II blz. 216). Te dien einde moet men in (II,39) voor **E** het veld ten tijde $t - r/v$ substitueren als men de stroom op het tijdstip t berekent. Hangen stroom en veld van de tijd af volgens $\exp(j\omega t)$, dan ontstaat hierdoor een factor $\exp(-jr\omega/v)$ onder de integraal. De exponent van e onder de integraal is bij het normale metaal dus $-r(1/l + j\omega/v)$, bij de supergeleider $-r/\xi = -r(1/l + 1/\xi_0)$, waaruit de genoemde correspondentie blijkt.

In *fig. 12* hebben we, in analogie met het ω-τ-diagram van II, fig. 11, de supergeleiders ingedeeld naar hun waarden van ξ_0 en l. Hierin is ξ_0 naar links uitgezet, om de analogie met II, fig. 11 beter te doen uitkomen. A′ is het gebied van de „vuile" supergeleiders, B′ dat van de intrinsieke London-supergeleiders, en D′ dat van de supergeleiders in de Pippard-limiet. In D′ is $\xi > \lambda_s$; dit zijn de *supergeleiders van het type I*. In A′ en B′ liggen de *supergeleiders van het type II* ($\lambda_s > \xi$).

In *fig. 13* zijn enkele supergeleiders aangegeven in het ξ_0-l-diagram, dat hier van schalen is voorzien. Vrijwel alle supergeleidende *elementen* moet men zoeken in D′. Voorbeelden hiervan zijn de in het diagram aangegeven elementen Al en Sn. De supergeleidende alliages, die voor praktische toepassingen van veel groter belang zijn gebleken, liggen in A′. Intrinsieke London-supergeleiders bestaan vrijwel niet: het gebied B′ is nagenoeg leeg. In dit verband zijn de, eveneens aangegeven, elementen V en Nb interessant: deze liggen in het grensgebied tussen D′ en B′. Met criteria die scherper zijn dan die wij hier hebben aangelegd (en waardoor de grens tussen D′ en B′ een factor $\sqrt{2}$ naar links schuift), kan men zelfs aannemelijk maken dat zij eigenlijk in B′ liggen: zij vormen de enige tot dusver bekende voorbeelden van intrinsieke London-supergeleiders. Zij moeten daarvoor echter zeer zuiver zijn: een „gewoon" stuk materiaal komt in A′ terecht.

Een opvallend verschil tussen het ξ_0-l- en het ω-τ-diagram is dat men, bij een gegeven element, in het eerste geval slechts één vrijheidsgraad (l) heeft, en in het tweede geval twee (ω en τ): in het ξ_0-l-diagram kan men zich alleen verticaal bewegen via de verontreinigingsgraad, in het ω-τ-diagram verticaal *en* horizontaal (frequentie van het veld). Verder is de „vulling"

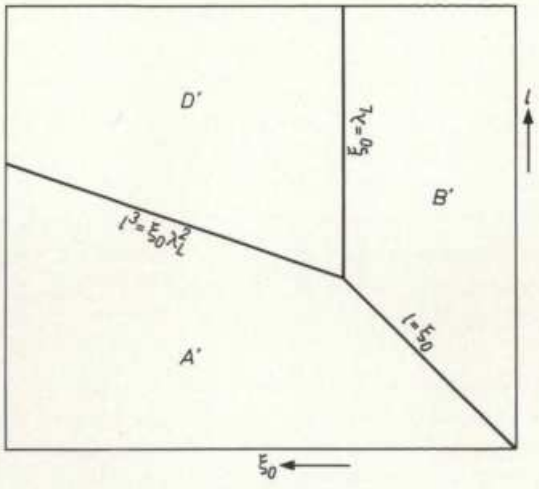


Fig. 12. Het ξ_0-l-diagram voor supergeleiders. In D′ geldt (ver van de grenzen) de Pippard-limiet (supergeleiders van het type I), in A′ en B′ de lokale limiet (supergeleiders van het type II). In A′ liggen de „vuile" supergeleiders, in B′ de „intrinsieke London-supergeleiders". In A′ is de indringdiepte λ_s gegeven door (37), in B′ door (36) en in D′ door (38). De figuur is formeel analoog met II, fig. 11 (afgezien van het gebied C aldaar).

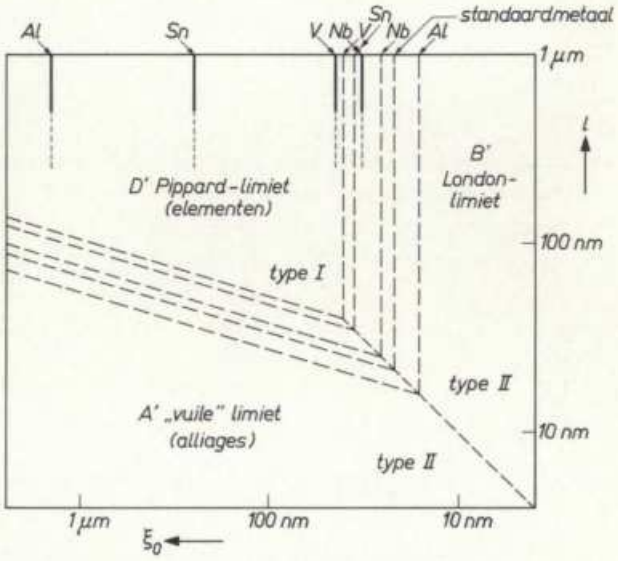


Fig. 13. Het ξ_0-l-diagram voor het standaardmetaal en voor Al, Sn, V en Nb. De grenzen (de gestreepte lijnen) tussen de gebieden A′, B′ en D′ worden geheel bepaald door de waarde van $\lambda_L(0) = \lambda_p$ van het materiaal. De verticale streep bovenaan geeft de plaats in het diagram voor het schone materiaal. Bij verontreiniging beweegt het zich verticaal naar beneden. De waarden van $\lambda_L(0)$ en ξ_0 zijn voor Al en Sn ontleend aan tabel I en voor Nb en V aan Radebaugh en Keesom [25] en Stromberg en Swenson [26].

[25] R. Radebaugh en P. H. Keesom, Phys. Rev. **149**, 217, 1966.
[26] T. F. Stromberg en C. A. Swenson, Phys. Rev. Letters **9**, 370, 1962.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

van de gebieden in de twee gevallen geheel verschillend. Wel moet men A en A′ beide als het gebied van de (voor de elektrotechniek) „praktische" materialen beschouwen. Maar terwijl men bij de normale metalen vanuit A het gebied D slechts bereikt in zorgvuldig uitgevoerde experimenten, kwamen de eerste supergeleiders in D′ terecht en is men de alliages in A′ pas later gaan exploreren. En terwijl ieder glimmend metaaloppervlak getuigt van de reflexie in het relaxatiegebied B,E, is het gebied B′ vrijwel leeg.

Tekenomkeer van het veld in de indringlaag

De niet-lokale theorie heeft nog een merkwaardige consequentie betreffende het magneetveld in de supergeleider. In de eenvoudige configuratie van II, fig. 1 (**J**//x-as, **H**//y-as, z-as ⊥ oppervlak) kan men voor de eerste vergelijking van Maxwell schrijven:

$$\frac{1}{\mu}\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} = -J,$$

ofwel: zet men A tegen z uit, dan is de kromming van de kromme gegeven door J. Is nu J volgens (11b) of (32) evenredig met en tegengesteld aan A, dan is de kromming evenredig met A zelf, met de bolle kant steeds naar de as gericht. Dit houdt in dat er, bij gegeven A aan de rand, slechts één dA/dz aan de rand is die een aanvaardbaar gedrag geeft (zie *fig. 14a*): is dA/dz te groot, dan buigt A zich zo snel van de as af dat hij naar $+\infty$ gaat voor $z \to \infty$; is dA/dz te klein, dan schiet hij door 0 heen en buigt zich aan de negatieve kant van de as af. De aanvaardbare oplossing is de bekende e-macht.

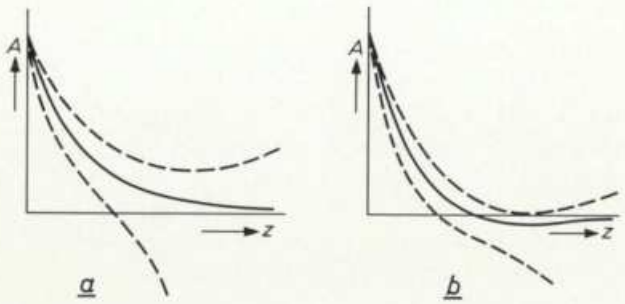


Fig. 14. De vectorpotentiaal A als functie van de diepte z in de supergeleider, *a*) in de lokale theorie, *b*) in de niet-lokale theorie.

Is de relatie tussen J en A echter een niet-lokale, dan is de kromming van A evenredig met het gemiddelde van A over een gebied om het beschouwde punt. Dit zal dicht bij het oppervlak groter uitvallen dan A in het punt zelf. Daardoor zal er in het begin een sterkere kromming zijn dan in het eerste geval, zodat: 1) als A niet 0 wordt, hij ten slotte altijd weer van de as afbuigt en 2) als A wel door 0 gaat, er in het punt waar $A = 0$ nog een positieve buiging over is (zie fig. 14*b*). De aanvaardbare oplossing gaat derhalve door nul. Een consequentie van de niet-lokale relatie is dus dat de vectorpotentiaal A (en het veld H eveneens) in de indringlaag eenmaal van teken omkeert.

Een poging om deze consequentie en daarmee de niet-lokale theorie op een tamelijk directe wijze te toetsen is gedaan door Drangeid en Sommerhalder [27], met positief resultaat. In dit experiment werd een holle cilindrische film (tin opgedampt op glas, dikte 1,87 μm) in een wisselveld evenwijdig aan de cilinderas geplaatst. De intensiteit van het wisselveld was zeer laag (maximaal 30 Oe) om complicaties te voorkomen, en de frequentie ($\approx 10^5$ Hz) zo laag dat het veld voor de supergeleider equivalent met een constant veld was (alleen de laatste term in (20) telt mee). Het veld binnen de cilinder werd gemeten met een spoeltje. Dit veld, dat zeer zwak was (10^{-7} maal het uitwendig veld, dit in overeenstemming met de theoretische voorspelling), bleek inderdaad van faze om te keren beneden een zekere temperatuur, en dan dus het tegengestelde teken te hebben van het uitwendige veld.

De geamendeerde theorie voor de oppervlakweerstand

We passen nu de twee amendementen (een nieuwe waarde voor λ_s en een nieuwe waarde voor τ) toe op de uitdrukking (24) voor δ', waarbij we ons beperken tot supergeleiders van het type I. De frequentie zij zo hoog dat het metaal juist boven het sprongpunt zich in het anomale gebied bevindt.

De nieuwe waarde voor λ_s is gegeven door (38). Voor τ moeten we substitueren de tijd gedurende welke het veld ongestoord in wisselwerking is met het elektron; dit is hier de tijd waarin het elektron de skinlaag doorloopt. Deze is ongeveer $b\lambda_s/v$. Substitutie hiervan geeft:

$$\delta' = (b/2)(\omega/v)\lambda_s^4/\lambda_n^2.$$

De factor $1/\lambda_n^2$ is evenredig met de concentratie van de normale elektronen; volgens (18) en (14) is $1/\lambda_n^2 = \vartheta^4/\lambda_p^2$. Volgens de experimentele evidentie — en ook volgens de meer uitgebreide theorie — wordt de temperatuurafhankelijkheid van de indringdiepte redelijk voorgesteld door de voorspelling (17) van het GCL-model: $\lambda_s \sim (1-\vartheta^4)^{-1/2}$. Houden we deze temperatuurafhankelijkheid aan, dan geldt, met (38) en $\lambda_L(\vartheta = 0) = \lambda_p$:

$$\lambda_s = (2\xi_0\lambda_p^2/b)^{1/3}(1-\vartheta^4)^{-1/2}.$$

Dit geeft voor δ':

$$\delta' = (\omega/v)(2\xi_0^4\lambda_p^2/b)^{1/3}\Phi_2(\vartheta),$$

met

$$\Phi_2(\vartheta) = \vartheta^4/(1-\vartheta^4)^2. \quad \ldots . \quad (39)$$

De functie $\Phi_2(\vartheta)$ is, naast $\Phi_p(\vartheta)$ en $\Phi_1(\vartheta)$, tegen ϑ uitgezet in fig. 7. Met

$$(26): q = \delta'/\delta_n' = A(\omega)\Phi(\vartheta),$$
$$(\text{II, 40-41}): \delta_n' = (v\lambda_p^2/4b\omega)^{1/3},$$
$$(34): \xi_0 = ah\nu/kT_c$$

vinden we:

$$A(\omega) = 2(a\hbar\omega/kT_c)^{4/3}. \quad \ldots . \quad (40)$$

Dit is een aardig resultaat, omdat we nu een „verklaring" gevonden hebben voor het feit dat — volgens fig. 8 — $A(\omega)$ als functie van de „gereduceerde frequentie" $\hbar\omega/kT_c$ niet erg afhankelijk blijkt te zijn van de verontreiniging in het metaal en van de keuze van het metaal. Niet alleen de gevoelige parameter l, maar

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

ook de voor het metaal karakteristieke grootheden als λ_p, v, ξ_0, en zelfs de parameter b die afhangt van de wijze waarop een elektron aan het oppervlak gereflecteerd wordt, zijn uit de formule verdwenen: $A(\omega)$ is volgens (40) een universele functie van $\hbar\omega/kT_c$ [9]. Volgens de BCS-theorie is a een vast getal: $a = 0{,}18$ (p. 387). We herinneren er nog even aan dat de gegeven afleiding alleen betrekking heeft op supergeleiders die „extreem van het type I" zijn, en die in normale toestand vlak boven T_c zich in het extreem anomale gebied bevinden.

Formule (40) is slechts een ruwe toepassing van de niet-lokale theorie, en kwantitatief is de overeenstemming met het experiment niet erg goed. In fig. 8 is $A(\omega)$ volgens (40) met $a = 0{,}18$ uitgezet (rechte *1*). Mattis en Bardeen [28] hebben het anomale skineffect voor normale en supergeleidende metalen theoretisch behandeld op basis van de BCS-theorie, en Miller [29] heeft deze theorie nader uitgewerkt. Kromme *2* in fig. 8 is het resultaat van Miller voor de niet-lokale limiet voor tin. Uit de discrepantie tussen kromme *2* en de experimentele resultaten blijkt dat de niet-lokale limiet voor de meeste metalen niet een erg goede benadering is. De correcties op deze limiet heeft Miller berekend voor tin en aluminium; hiermee kan de discrepantie grotendeels worden verklaard.

Bij hoge frequenties is de gegeven analyse niet meer bruikbaar. Dan is namelijk de hypothese (26), dat q te schrijven is als een produkt van een functie van ω alleen met een functie van ϑ alleen, niet meer geldig. Dit komt b.v. tot uiting in de spreiding van de punten voor aluminium in fig. 8; deze is niet een weerspiegeling van een spreiding in de directe meetresultaten. Wel moet volgens de BCS-theorie de scherpe stijging van q — vertegenwoordigd door de scherpe stijging van $A(\omega)$ in fig. 8 — bij $T = 0$ voor alle metalen bij dezelfde waarde van $\hbar\omega/kT_c$ optreden, namelijk bij $\hbar\omega/kT_c = 3{,}52$; ook dit gedeelte van de curve draagt dus een universeel karakter.

Supergeleidende trilholten

Bij toepassingen van de supergeleiding denkt men tegenwoordig in de eerste plaats aan supergeleiders van het type II in de mengtoestand (b.v. voor het maken van grote magneetvelden of voor weerstandsloos transport van elektrische energie in het groot [2]). Deze vallen buiten ons onderwerp, omdat het veld daarbij diep in de materie dringt. Een toepassing waarbij de veldindringing tot een skinlaag beperkt blijft, is het maken van microgolftrilholten en -golfpijpen met geringe verliezen [30].

Bij de constructie van een trilholte met hoge Q zullen de volgende overwegingen een rol spelen. Een hoge Q is equivalent met een kleine absorptie in de wand, dus met een kleine oppervlakweerstand. Uit fig. 7 volgt dat men T klein ten opzichte van T_c dient te kiezen, en uit fig. 8 dat men ω klein ten opzichte van $kT_c/\hbar$ moet kiezen. Is de T die men bereiken kan gegeven, dan wel de ω door het probleem bepaald, dan moet men een materiaal met een grote T_c kiezen. Volgens (26) en (28) zou $q \to 0$ gaan voor $\vartheta \to 0$, maar in de praktijk zal, volgens (25), de limiet van de oppervlakweerstand bepaald worden door de „restwaarde" R_0. Deze is sterk afhankelijk van de bewerkingswijze van het oppervlak. Veel van het onderzoek aan supergeleidende trilholten is dan ook gericht op de beste oppervlakbewerking.

Als voorbeeld van wat er op dit gebied bereikt is, noemen we het werk van Wilson [31] en dat van Zimmer [32]. Wilson onderzocht koperen trilholten met een oppervlaklaag van tin of van lood bij een frequentie van 2856 MHz. De beste resultaten worden bereikt met niet-gepolijste elektrolytisch opgebrachte lagen. De hoogste waarde voor Q die hij vindt, is voor tin 5×10^7 en voor lood 2×10^8. Deze waarden werden bereikt bij een temperatuur van 1,8 °K. Zij zijn een factor 10^3 à 10^4 groter dan de Q van dezelfde trilholte van koper bij kamertemperatuur — een grote verbetering vergeleken met de schamele factor 4 die hooguit bereikt zou kunnen worden door zeer zuiver koper bij lage temperatuur te gebruiken (zie II, blz. 220). Aanpassing van de resultaten aan verg. (25) leverde voor de relatieve restwaarde voor tin $R_0/R_n = 0{,}003$ en voor lood $R_0/R_n = 0{,}0013$. Zimmer heeft bij 4,2 °K en 9375 MHz in een rechthoekige trilholte van koper met elektrolytisch gedeponeerd lood een Q gevonden van ruim 8×10^6. Een Q van 10^7 à 10^8 lijkt derhalve representatief voor het beste dat men tegenwoordig kan bereiken.

Als toepassing van een dergelijke trilholte zou men kunnen denken aan frequentiestabilisatie: de frequentiestabiliteit die men met een trilholte als referentie-element kan bereiken is omgekeerd evenredig met de Q. Ter vergelijking: kwartskristallen, die op uitgebreide schaal voor frequentiestabilisatie worden gebruikt — bij lagere frequenties, hoogstens omstreeks 10 MHz —, hebben Q-waarden van 10^4 à 10^5 [33].

In het Philipslaboratorium in Hamburg heeft men de mogelijkheid onderzocht om met de sterke hoogfrequente velden die men in een supergeleidende trilholte met een bescheiden vermogen kan bereiken, veld-

[27] K. E. Drangeid en R. Sommerhalder, Phys. Rev. Letters **8**, 467, 1962.
[28] D. C. Mattis en J. Bardeen, Phys. Rev. **111**, 412, 1958.
[29] P. B. Miller, Phys. Rev. **118**, 928, 1960.
[30] Zie b.v. E. Maxwell, Superconducting resonant cavities, Progress in Cryogenics **4**, 123-158, 1964.
[31] P. B. Wilson, Nucl. Instr. Meth. **20**, 336, 1963.
[32] H. Zimmer, in: Philips; unsere Forschung in Deutschland, Philips Zentrallaboratorium GmbH, Aken-Hamburg 1964, blz. 134, 136.
[33] Zie b.v. J. C. B. Missel, Philips techn. T. **11**, 145, 1949.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

emissie van elektronen te bewerkstelligen en door de niet-lineariteit van dit verschijnsel een frequentievermenigvuldiging te realiseren [32]. Deze op zichzelf interessante studie heeft echter niet tot resultaten geleid die de vergelijking kunnen doorstaan met gangbare methodes voor frequentievermenigvuldiging.

Een toepassing waar veel over wordt gesproken is het gebruik van supergeleidende trilholten of golfpijpen bij lineaire versnellers voor elementaire deeltjes, b.v. elektronen. Men stuurt in dergelijke versnellers de deeltjes door een serie trilholten die zo gesynchroniseerd zijn dat een groep deeltjes steeds een versnellend veld ondervindt — of door een golfpijp die zo is gevormd dat een groep deeltjes steeds op de rug van een lopende golf „meerijdt" [34]. Bij een gegeven versnellend veld is het vereiste hoogfrequente vermogen tijdens de versnelling van de deeltjes des te groter naarmate de wandverliezen groter zijn. Om het *gemiddelde* vermogen binnen technisch en economisch aanvaardbare grenzen te houden, werkt men bij de bestaande versnellers meestal met impulsen — zodat slechts gedurende b.v. 1% van de tijd deeltjes met hoge energie afgeleverd worden. Niet alleen de beschikbaarheid van hoogfrequente energiebronnen maar ook de capaciteit van het koelsysteem spelen bij deze overwegingen een rol. Door nu met behulp van supergeleiders de wandverliezen drastisch te beperken, zou men wellicht met een veel kleiner gemiddeld vermogen gedurende 100% van de tijd deeltjes met dezelfde energie kunnen produceren.

[34] Zie b.v. de artikelen over dit onderwerp in dit tijdschrift: D. W. Fry, De lineaire elektronenversneller, Philips techn. T, **14**, 225-237, 1952; en C. F. Bareford en M. G. Kelliher, Een lineaire elektronenversneller voor 15 miljoen elektronvolt, Philips techn. T. **15**, 177-205, 1953.

Samenvatting. In dit laatste deel van een artikelserie over het skineffect wordt de oppervlakkige indringing van een elektromagnetisch veld in een supergeleider behandeld. Een eenvoudig model van de supergeleider is het tweevloeistoffenmodel waarin een fractie van de elektronen „supergeleidend" is, en de rest „normaal". Voor de superstroom gelden, in plaats van de wet van Ohm, de vergelijkingen van London; een van deze drukt uit dat deze stroom evenredig is met de vectorpotentiaal. In dit model verzorgen de supergeleidende elektronen de afscherming, ook bij frequentie nul, terwijl de normale elektronen in de aldus gevormde skinlaag, alleen bij een frequentie ongelijk aan nul, absorptie geven. De „London-indringdiepte" is onafhankelijk van de frequentie. Van de voorstellen tot herziening van dit model wordt voornamelijk dat van Pippard besproken, waarin de relatie tussen stroom en vectorpotentiaal van London vervangen wordt door een niet-lokale relatie. Deze theorie loopt parallel aan die van het in deel II besproken anomale skineffect. Een in de theorie van Pippard (en ook elders) optredende nieuwe karakteristieke grootheid is de „coherentielengte". Door deze te vergelijken met de indringdiepte kan men de supergeleiders in verschillende typen indelen. Experimentele resultaten betreffende zowel de indringdiepte als de oppervlakabsorptie steunen deze verfijning van de theorie op vele punten. Een toepassing van deze tak van supergeleiding waarbij de veldindringing tot een skinlaag beperkt blijft, is the maken van trilholten van hoge kwaliteit. Het gebruik hiervan in lineaire versnellers wordt tegenwoordig ernstig overwogen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Recente wetenschappelijke publikaties

Deze publikaties zijn afkomstig van medewerkers van laboratoria en fabrieken, behorende tot of samenwerkende met ondernemingen van het Philipsconcern, in het bijzonder van medewerkers van de navolgende research-laboratoria:

Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven *E*
Mullard Research Laboratories, Redhill (Surrey), Engeland *M*
Laboratoires d'Electronique et de Physique Appliquée, Limeil-Brévannes (S.O.), Frankrijk *L*
Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Aken, Weisshausstrasse, 51 Aachen, Duitsland *A*
Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Hamburg, Vogt-Kölln-Strasse 30, 2 Hamburg-Stellingen, Duitsland *H*
MBLE Laboratoire de Recherche, 2 avenue Van Becelaere, Brussel 17 (Boitsfort), België. *B*

Van de meeste dezer publikaties zullen binnenkort overdrukken beschikbaar zijn. Men kan deze aanvragen bij het betrokken laboratorium (zie de codeletter) of bij de Administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

E. A. Aagaard: Time division connection network for combined speech and large-signal transfer.
Communications présentées au Colloque International de Commutation Electronique, Paris 1966, p. 289-300. *E*

G. A. Acket: Determination of the negative differential mobility of *n*-type gallium arsenide using 8 mm microwaves.
Physics Letters **24A**, 200-202, 1967 (No. 4). *E*

C. S. Aitchison, R. Davies & P. J. Gibson: A simple diode parametric amplifier design for use at *S*, *C*, and *X* band.
IEEE Trans. on microwave theory and techniques **MTT-15**, 22-31, 1967 (No. 1). *M*

D. Andrew: The performance assessment of sputter ion pumps.
Vacuum **16**, 653-657, 1966 (No. 12). *M*

E. Andrich: Properties and applications of PTC thermistors.
Electronic Appl., Comp. and Mat. **26**, 123-144, 1965/66 (No. 3). *A*

L. K. H. van Beek, J. Helfferich, H. Jonker & Th. P. G. W. Thijssens: Properties of diazosulfonates, Part I. The dissociation of methoxybenzenediazosulfonates.
Rec. Trav. chim. Pays-Bas **86**, 405-409, 1967 (No. 4). *E*

H. J. Bensieck & H. Severin: Ebener Reflektor mit variablem Reflexionsfaktor für elektromagnetische Zentimeterwellen.
Nachrichtentechn. Z. **20**, 280-286, 1967 (No. 5). *H*

C. W. Berghout: Precipitatie in magnetische legeringen.
Metalen e.a. Constr.mat., spec. No. Precipitatie in legeringen, 1966, p. 76-80. *E*

M. Berth & R. Petit: Tube analyseur d'images à mosaïque de germanium.
Acta electronica **10**, 123-135, 1966 (No. 2). *L*

M. Berth & C. Venger: Technologie des mosaïques de photodiodes.
Acta electronica **10**, 157-180, 1965 (No. 2). *L*

G. Blasse & A. Bril: Crystal structure and fluorescence of some lanthanide gallium borates.
J. inorg. nucl. Chem. **29**, 266-267, 1967 (No. 1). *E*

G. Blasse & A. Bril: An example of disagreement between site symmetry and the splitting of Eu^{3+} emission lines.
Solid State Comm. **5**, 1-3, 1967 (No. 1). *E*

G. Blasse & A. Bril: Fluorescence of Eu^{3+}-activated oxides of the type AB_2O_6.
Philips Res. Repts. **22**, 46-54, 1967 (No. 1). *E*

G. Blasse & A. Bril: Fluorescence of Eu^{3+}-activated garnets containing pentavalent vanadium.
J. Electrochem. Soc. **114**, 250-252, 1967 (No. 3). *E*

R. Bleekrode: Negative absorption in chemically reacting systems: flames and explosions.
J. Chimie phys. **64**, 141-146, 1967 (No. 1). *E*

H. W. Bodmann: Der Helligkeitsunterschied als Funktion von Objekt- und Umfeldleuchtdichte.
Internat. Farbtagung, Luzern 1965, p. 203-207; Musterschmidt, Göttingen 1966. *A*

H. W. Bodmann: Grundlagen der Großraumbürobeleuchtung.
Dtsch. Bauzeitschr. **14**, 1109-1110, 1113-1114, 1966 (No. 6). *A*

H. W. Bodmann, G. Söllner & E. Senger: A simple glare evaluation system.
Illum. Engng. **61**, 347-352, 1966 (No. 5). *A*

G.-A. Boutry & P. Lebon: Divers régimes d'une décharge électrique du type Penning aux très basses pressions.
C.R. Acad. Sci. Paris **264B**, 519-522, 1967 (No. 7). *L*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

J. C. Brice: The effect of arsenic pressure on crystal efficiency for injection luminescence in gallium arsenide.
Solid-State Electronics **10**, 335-337, 1967 (No. 4). *M*

J. C. Brice, J. A. Roberts & G. Smith: Mass spectrometric studies of impurities in gallium arsenide crystals.
J. Mat. Sci. **2**, 131-138, 1967 (No. 2). *M*

J. C. Brice & P. A. C. Whiffin: Solute striae in pulled crystals of zinc tungstate.
Brit. J. appl. Phys. **18**, 581-585, 1967 (No. 5). *M*

J. van den Broek: Optical absorption of red lead monoxide.
Philips Res. Repts. **22**, 36-45, 1967 (No. 1). *E*

A. Broese van Groenou: Low frequency magnetic relaxations in manganese ferrous ferrites at low temperatures.
J. Phys. Chem. Solids **28**, 325-331, 1967 (No. 2). *E*

J. Burmeister: Beobachtungen zur Polymorphie des Rickardits Cu_4Te_3.
Z. Metallk. **57**, 325-326, 1966 (No. 4). *A*

K. H. J. Buschow, A. M. van Diepen & H. W. de Wijn: Anomalous behaviour of the Knight shift in $SmAl_2$.
Physics Letters **24A**, 536-537, 1967 (No. 10). *E*

H.-J. Butterweck: Frequenzabhängige nichtlineare Übertragungssysteme.
Archiv elektr. Übertr. **21**, 239-254, 1967 (No. 5). *E*

P. Chevalier & J. Nussli: Photomultiplicateur à haute résolution utilisant un multiplicateur semi-conducteur.
C.R. Acad. Sci. Paris **264B**, 462-465, 1967 (No. 6). *L*

T. D. Clark: High energy structure in the d^2I/dV^2 versus V characteristic of metal-insulator-thallium junctions.
Physics Letters **24A**, 459-460, 1967 (No. 9). *M*

T. D. Clark & J. P. Baldwin: Superconducting memory device using Josephson junctions.
Electronics Letters **3**, 178-179, 1967 (No. 5). *M*

A. Cohen, I. H. Slis & J. 't Hart: On tolerance and intolerance in vowel perception.
Phonetica **16**, 65-70, 1967. *E*

J. P. Cosier & R. F. Pearson: Low-temperature permeability measurements on ferrites.
Brit. J. appl. Phys. **18**, 615-620, 1967 (No. 5). *M*

B. J. Curtis: The precipitation of graphite from the hexaborides of some rare earth elements and yttrium.
Carbon **4**, 483-488, 1966 (No. 4). *A*

A. J. Dekkers, A. van Duuren, F. A. Lootsma & J. Vlietstra: Berekening van verkeerslichtenprogramma's met behulp van lineaire programmering.
Ingenieur **79**, V 11-17, 1967 (No. 8). *E*

W. F. Druyvesteyn: Collective modes in type II superconductors.
Physics Letters **24A**, 415-416, 1967 (No. 8). *E*

W. Elenbaas: The influence of cluster formation on the evaporation rate of hot metals.
Philips Res. Repts. **22**, 1-4, 1967 (No. 1).

W. Elenbaas: Rate of evaporation and heat dissipation of a heated filament in a gaseous atmosphere. Part II: The tungsten transport through the Langmuir layer.
Philips Res. Repts. **22**, 5-9, 1967 (No. 1).

J. G. C. de Gast: A new type of controlled restrictor (M.D.R.) for double film hydrostatic bearings and its application to high-precision machine tools.
Advances in machine tool design and research 1966 (Proc. 7th Int. M.T.D.R. Conf., Univ. Birmingham), p. 273-298; Pergamon Press, Oxford 1967. *E*

A. A. van der Giessen: Magnetic properties of ultrafine iron (III) oxide-hydrate particles prepared from iron (III) oxide-hydrate gels.
J. Phys. Chem. Solids **28**, 343-346, 1967 (No. 2). *E*

A. H. Gomes de Mesquita & K. H. J. Buschow: The crystal structure of so-called α-$LaAl_4$ (La_3Al_{11}).
Acta cryst. **22**, 497-501, 1967 (No. 4). *E*

H. C. de Graaff: High-frequency measurements of thin-film transistors.
Solid-State Electronics **10**, 51-56, 1967 (No. 1). *E*

C. A. A. J. Greebe: Mechanical excitation of helicon waves.
Philips Res. Repts. **22**, 133-141, 1967 (No. 2). *E*

H. G. Grimmeiss & H. Scholz: Einige mögliche Bauelemente aus GaP.
Proc. IFAC/IFIP Symp. on microminiaturization, Munich 1965, publ. No. 2.2, 11 p.; Oldenbourg, Munich 1966. *A*

R. Groth: Untersuchungen an halbleitenden Indiumoxydschichten.
Phys. Stat. sol. **14**, 69-75, 1966 (No. 1). *A*

G. J. van Gurp: The effect of structure on the superconducting properties of vanadium and niobium foils.
Philips Res. Repts. **22**, 10-35, 1967 (No. 1). *E*

G. J. van Gurp: Temperature dependence of the critical field in superconducting vanadium.
Phys. Stat. sol. **19**, 173-176, 1967 (No. 1). *E*

G. J. van Gurp: On the dynamic intermediate state in superconductors.
Physics Letters **24A**, 528-530, 1967 (No. 10). *E*

W. van Haeringen: The effect of saturation on the polarization parameters of modes in anisotropic gas lasers.
Physics Letters **24A**, 65-66, 1967 (No. 1). *E*

P. A. H. Hart: Gas discharge as a source of incoherent radiation at millimetre and sub-millimetre wavelengths.
Philips Res. Repts. **22**, 77-109, 1967 (No. 2). *E*

E. E. Havinga: Shell model of interionic interactions for $BaTiO_3$.
J. Phys. Chem. Solids **28**, 55-64, 1967 (No. 1). *E*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

H. F. van Heek: Unusual electrode configuration for Hall measurements on thin films and field-effect devices.
Solid-State Electronics **10**, 268-269, 1967 (No. 3). *E*

J. C. M. Henning: Covalency and hyperfine structure of $(3d)^5$-ions in crystal fields.
Physics Letters **24A**, 40-42, 1967 (No. 1). *E*

E. L. Hentley: Superconducting magnet for an 8 mm travelling wave maser.
Cryogenics **7**, 33-35, 1967 (No. 1). *M*

G. H. Jonker: Kristalchemie en kristalfysica ten dienste van de elektrotechniek.
Chem. Weekblad **63**, 81-86, 1967 (No. 8). *E*

G. H. Jonker: Halogen treatment of barium titanate semiconductors.
Mat. Res. Bull. **2**, 401-407, 1967 (No. 4). *E*

W. Kebschull: Leuchtdichteverhältnisse auf feuchten Straßen.
Lichttechnik **18**, 109A-114A, 1966 (No. 9). *A*

W. Kischio: Über Borphosphid.
Z. anorg. allgem. Chemie **349**, 151-157, 1967 (No. 3/4). *A*

G. Klein & H. Hagenbeuk: An accurate triangular-wave generator with large frequency sweep.
Electronic Engng. **39**, 388-390, 1967 (No. 472). *E*

R. J. Klein Wassink: Wetting of solid-metal surfaces by molten metals.
J. Inst. Met. **95**, 38-43, 1967 (No. 2). *E*

M. Klerk & E. Roeder: Grain boundary migration in hot-pressed tantalum carbide.
The Electron Microprobe, p. 642-652; Wiley, New York 1966. *A*

H. Klotz: Verfahren zur autogenen Verschweißung gasgefüllter Keramikampullen.
Vakuum-Technik **15**, 63-66, 1966 (No. 3). *A*

K. G. Knauff: Darstellung und Eigenschaften dünner Schichten der Boride von Übergangsmetallen.
Basic problems in thin film physics, Proc. int. Symp., Clausthal-Göttingen 1965, p. 207-211; Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1966. *A*

S. Kornblum & W. G. Koster: The effect of signal intensity and training on simple reaction time.
Acta psychol. **27**, 71-74, 1967. *E*

W. G. Koster & J. A. M. Bekker: Some experiments on refractoriness.
Acta psychol. **27**, 64-70, 1967. *E*

W. Kwestroo, J. de Jonge & P. H. G. M. Vromans: Influence of impurities on the formation of red and yellow PbO.
J. inorg. nucl. Chem. **29**, 39-44, 1967 (No. 1). *E*

W. Kwestroo, C. Langereis & H. A. M. van Hal: Basic lead nitrates.
J. inorg. nucl. Chem. **29**, 33-38, 1967 (No. 1). *E*

P. van der Laan & J. Oosterhoff: Experimental determination of the power functions of the two-sample rank tests of Wilcoxon, Van der Waerden and Terry by Monte Carlo techniques, I. Normal parent distributions.
Statistica neerl. **21**, 55-68, 1967 (No. 1). *E*

K. Lagemann: Das DV-Flipflop, ein neuartiges Schaltglied und seine Vorzüge gegenüber dem JK-Flipflop.
Elektron. Rechenanl. **9**, 9-16, 1967 (No. 1). *H*

H. de Lang: Magnetic phenomena in gas lasers.
Physica **33**, 163-173, 1967 (No. 1). *E*

J. Liebertz: Züchtung von CuCl-Einkristallen aus salzsaurer Lösung.
Phys. Stat. sol. **15**, K 123-125, 1966 (No. 2). *A*

P. R. Locher: Cu-NMR in paramagnetic and ferromagnetic $CuCr_2Se_4$.
Solid State Comm. **5**, 185-187, 1967 (No. 3). *E*

C. Lockyer: A new interferometric method for measuring the thickness of thick films.
J. sci. Instr. **44**, 393-394, 1967 (No. 5). *M*

F. K. Lotgering & R. P. van Stapele: Magnetic and electrical properties of copper containing sulphides and selenides with spinel structure.
Solid State Comm. **5**, 143-146, 1967 (No. 2). *E*

H. Lydtin: Eine einfache Methode zur Bestimmung des Bodenkörpertransportes über die Gasphase.
Z. Naturf. **22a**, 571, 1967 (No. 4). *A*

G. Marie: Un nouveau dispositif de restitution d'images utilisant un effet électro-optique: le tube TITUS.
Philips Res. Repts. **22**, 110-132, 1967 (No. 2). *L*

L. Merten: Zur Ultrarot-Dispersion zweiachsiger und einachsiger Kristalle, I.
Z. Naturf. **22a**, 359-364, 1967 (No. 3). *A*

H. J. G. Meyer, G. Ahsmann & J. W. van der Laarse: A new class of low-pressure arc columns with positive *V-I* characteristics.
Appl. Phys. Letters **10**, 124-126, 1967 (No. 4). *E*

E. J. Millett: The balanced substitution of mixed valency ions in oxide crystals.
Brit. J. appl. Phys. **18**, 357-358, 1967 (No. 3). *M*

B. J. Mulder: Anisotropy of light absorption and exciton diffusion in anthracene crystals determined from the externally sensitized fluorescence.
Philips Res. Repts. **22**, 142-149, 1967 (No. 2). *E*

B. J. Mulder & J. de Jonge: Electronic absorption spectrum of holes in anthracene.
Solid State Comm. **5**, 203-205, 1967 (No. 4). *E*

J. Neirynck & J. P. Thiran: Sensitivity analysis of lossless 2-ports by uniform variations of the element values.
Electronics Letters **3**, 74-76, 1967 (No. 2). *B*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

J. A. van Nielen & O. W. Memelink: The influence of the substrate upon the DC characteristics of silicon MOS transistors.
Philips Res. Repts. **22**, 55-71, 1967 (No. 1). *E*

D. J. van Ooijen & A. S. van der Goot: The internal friction of cold-worked niobium and tantalum containing both oxygen and nitrogen.
Philips Res. Repts. **22**, 150-160, 1967 (No. 2). *E*

W. J. Oosterkamp, A. P. M. van 't Hof & W. J. L. Scheren: Röntgenfarbbilder: neue Möglichkeiten der Subtraktion durch die Fernsehtechnik.
Deutscher Röntgenkongress 1966, Berlin, Vol. A, p. 168-170; Thieme, Stuttgart 1967. *E*

C. van Opdorp & H. K. J. Kanerva: Current-voltage characteristics and capacitance of isotype heterojunctions.
Solid-State Electronics **10**, 401-421, 1967 (No. 5). *E*

J. Th. G. Overbeek & G. W. Rathenau: E. J. W. Verwey; bij zijn aftreden als directeur van het Philips Natuurkundig Laboratorium.
Chem. Weekblad **63**, 3-7, 1967 (No. 1). *E*

R. Petit: Problèmes d'optique électronique dans les tubes analyseurs d'images infrarouges.
Acta electronica **10**, 137-155, 1966 (No. 2). *L*

L. J. van de Polder: Target-stabilization effects in television pick-up tubes.
Philips Res. Repts. **22**, 178-207, 1967 (No. 2). *E*

J. C. M. A. Ponsioen & J. H. N. van Vucht: The structure of β-$TaCo_3$ and the effect of the substitution of Ta and Co by related elements.
Philips Res. Repts. **22**, 161-169, 1967 (No. 2). *E*

A. Rabenau: Chemical problems in semiconductor research.
Endeavour **25**, 158-165, 1966 (No. 96). *A*

A. Rabenau, E. Roeder & S. Scholz: Méthode d'étude du frittage des réfractaires jusqu'à 3000 °C et à 1000 kg/cm².
Rev. int. hautes Temp. Réfract. **3**, 85-90, 1966 (No. 1). *A*

H. G. Reik & D. Heese: Frequency dependence of the electrical conductivity of small polarons for high and low temperatures.
J. Phys. Chem. Solids **28**, 581-596, 1967 (No. 4). *A*

H. G. Reik & R. Mühlstroh: Phonon structures in the polaron enhanced light absorption at low temperatures.
Solid State Comm. **5**, 105-108, 1967 (No. 2). *A*

J. Revuz: Variation du facteur de contraste dans les cibles à mosaïque de jonctions.
Acta electronica **10**, 195-214, 1966 (No. 2). *L*

C. Rooymans & W. Albers: High pressure polymorphism of $FeCr_2S_4$ and related compounds.
Coll. int. Centre Nat. Recherche Scient. No. 157, (Dérivés semi-métalliques, Orsay 1965), 63-66, 1967. *E*

D. Saget: Formation de mosaïques de jonctions de germanium *p-n* par épitaxie.
Acta electronica **10**, 181-194, 1966 (No. 2). *L*

J. G. van Santen: Monolitische geïntegreerde schakelingen.
Ingenieur **79**, E 37-42, 1967 (No. 10). *E*

J. J. Scheer & J. van Laar: Fermi level stabilization at cesiated semiconductor surfaces.
Solid State Comm. **5**, 303-306, 1967 (No. 4). *E*

K. J. Schmidt-Tiedemann: On the realizability of tradi-tors.
Proc. IEEE **55**, 554-555, 1967 (No. 4). *H*

J. F. Schouten & J. A. M. Bekker: Reaction time and accuracy.
Acta psychol. **27**, 143-153, 1967. *E*

G. Schulten: Microwave optical ring resonators.
IEEE Trans. on microwave theory and techniques **MTT-15**, 54-55, 1967 (No. 1). *H*

G. Schulten & J. P. Stoll: A note on "Submillimeter wave harmonic mixing".
IEEE Trans. on microwave theory and techniques **MTT-15**, 60, 1967 (No. 1). *H*

G. Söllner: Blendungsbegrenzung in der Innenraumbeleuchtung.
Techn. Rdsch. **58**, No. 6, 41-45, 1966. *A*

K. van Steensel, F. van de Burg & C. Kooy: Thin-film switching elements of VO_2.
Philips Res. Repts. **22**, 170-177, 1967 (No. 2). *E*

T. L. Tansley & P. C. Newman: Measurements of heterojunctions alloyed on to GaAs.
Solid-State Electronics **10**, 497-501, 1967 (No. 5). *M*

M. G. Townsend & J. W. Orton: Spin-lattice relaxation of Rh(II) in single crystals of $ZnWO_4$.
J. chem. Phys. **45**, 4135-4140, 1966 (No. 11). *M*

N. C. de Troye: De invloed van de micro-elektronica op de ontwikkeling van digitale schakelingen.
Ingenieur **79**, E 42-48, 1967 (No. 10). *E*

W. L. Wanmaker, A. H. Hoekstra & J. G. Verriet: The preparation of Ca, Sr, Cd and Mn antimonites.
Rec. Trav. chim. Pays-Bas **86**, 537-544, 1967 (No. 5).

W. J. Witteman: Dependence of radiation production and population densities on the thermal relaxation processes in a high power molecular laser.
J. Chimie phys. **64**, 107-110, 1967 (No. 1). *E*

A. L. Zijlstra & C. M. van der Burgt: Isopaustic glasses for ultrasonic delay lines in colour television receivers and in digital applications.
Ultrasonics **5**, 29-38, 1967 (Jan.). *E*

Jaargang 28, 1967, no. 12 blz. 365-396 Verschenen 15 november 1967

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!